

ZUSAMMENHÄNGE ZWISCHEN KATALYTISCHER
AKTIVITÄT UND LUMINESZENZINTENSITÄT
VON ZINK-CADMIUM-SULFID-PHOSPHOREN

Walter Hoering

1964

Zusammenhänge zwischen katalytischer
Aktivität und Lumineszenzintensität
von Zink-Cadmium-Sulfid-Phosphoren

Eine Untersuchung zur
Photokatalyse an Halbleitern

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
zu
München

vorgelegt
von
Walter Hoering
in München
Mai 1963

Vorliegender Arbeit wurde 1963
der Preis der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität München zuerkannt



Referent : Prof. Dr. Dr.h.c. G.-M. Schwab
Korreferent : Prof. Dr. A. Faessler
Tag der mündlichen Prüfung : 19. Februar 1964

Meinem sehr verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. G.- M. Schwab möchte ich für das interessante Thema und viele Anregungen herzlich danken.

Herrn Prof. Dr. N. Riehl (Institut für Technische Physik, TH) bin ich für die Überlassung von Leuchtstoffen und für Diskussionen und Hinweise sehr zu Dank verpflichtet.

Auch seinem Assistenten, Herrn Dr.H. Vogel möchte ich für wertvolle Hinweise danken.

Meinen Kommilitonen, Herrn Dipl. Phys. Reinhold Epping und Herrn Dipl. Phys. Lothar Pauckner schulde ich Dank für ihre kritischen Bemerkungen in zahlreichen, ausgedehnten Diskussionen.

Last not least möchte ich Sir C.N. Hinshelwood, dem Leiter des Physical Chemistry Laboratory der Universität Oxford und Dr. H.W. Thompson (St. Johns College) meinen herzlichen Dank aussprechen. In überaus gastfreundlicher und völlig unbürokratischer Weise stellte Dr. Thompson einen Arbeitsplatz in seiner Abteilung des Physical Chemistry Laboratory zur Verfügung und ermöglichte mir so, meine Experimente in Oxford zum Abschluß zu bringen.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555224_0125

I n h a l t

Einführung	1
Die Elektronentheorie der Katalyse	1
Problemstellung	2
Methodische Vorbemerkungen	3
Hauptteil	
Versuche und Messungen	5
Wahl des Katalysators und der Reaktion	5
Verwendete Materialien und deren Eigenschaften	6
Lumineszenzmessungen	9
Eichung der Meßanordnung	9
Epping-Schichten mit 366m μ angeregt	14
Epping-Schichten mit 437m μ angeregt	16
ZnCdS ₂ -Pulver mit 366m μ angeregt	18
Kinetische Messungen	20
Meßapparatur	20
Warburgs Anordnung und ihre Leistungsfähigkeit	20
Unsere Version des Warburg-Gerätes	21
Meßverfahren	25
Verfolgung der Lumineszenz	25
Verfolgung der Reaktion	25
Reinigung der Reaktionsgefäße	26
Meßergebnisse	28
Vorversuche	28
Eichung des Flüssigkeitsfilters	28
Einstrahlungsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit	30
Methanol	32
Äthanol	33

Vergleich der Ergebnisse v.kinetischen- u.Lumineszenzmessungen	42
Diskussion und Deutung	43
Lumineszenzmessungen	43
Einfluß der Wechsellichtanregung	43
Schichtdickeneffekt ?	44
Vergleich mit anderen Messungen	46
Die Messungen von Nail, Urbach und Pearlman	46
Die Messungen von Eder	48
Theorien der Superlinearität	51
Das Modell von Rose	52
Das Schön-Klasenssche Modell	53
Das Modell von Vogel	53
Eigener Vorschlag	54
Kinetische Messungen	57
Reaktionsmechanismus	57
Die festgestellte Kinetik und das Bändermodell	57
Dotierungsabhängigkeit	59
Intensitätsabhängigkeit	59
Die Messungen von Epping	61
Zusammenfassung	63
Literatur	64

E i n f ü h r u n g

Die Elektronentheorie der Katalyse

Schon seit längerer Zeit ist die Prüfung der Elektronentheorie der Katalyse Gegenstand experimenteller Untersuchungen. Schwab gibt hierüber in (30) einen zusammenfassenden Bericht.

Der Theorie liegt die Annahme zugrunde, daß eine Elektronenverschiebung im Katalysator auf das adsorbierte Molekül bzw. Radikal hin, oder die umgekehrte Verschiebung, falls diese energetisch bevorzugt ist, den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der betrachteten chemischen Reaktion begünstigt. Im ersten Fall spricht man von Akzeptorreaktionen, im zweiten von Donatorreaktionen. Es wäre nicht korrekt zu sagen, daß hier die Elektronenverschiebung geschwindigkeitsbestimmend ist.

Wegen der geringen Elektronenmasse eilt nämlich bei chemischen Reaktionen die Einstellung des Elektronenzustandes stets der Kernbewegung voraus. Es ist aber zu erwarten, daß die Wahrscheinlichkeit einer Elektronenverschiebung und damit die Reaktionsgeschwindigkeit bei Akzeptorreaktionen mit der Elektronenkonzentration im Leitungsband, bei Donatorreaktionen mit der Konzentration der Defektelektronen im Valenzband des Katalysators steigt. Die erwähnten Konzentrationen kann man bei Metallen durch Legierung, bei Halbleitern durch geringen Fremdstoffzusatz (Dotierung) oder optische Anregung ändern.

Legierungs- und Dotierungseffekte sind im Einklang mit der eben skizzierten Theorie festgestellt worden (8,12,29,30). Hier ließe sich aber einwenden, daß durch Legierung und Dotierung neben dem Fermi-niveau auch die chemische Zusammensetzung und die Kristalltextur verändert worden sei. Atome des Dotierungsstoffes könnten aktive Zentren an der Oberfläche des Katalysators

gebildet oder zerstört haben. Bei optischer Anregung hingegen werden derartige Einwände hinfällig. Die Änderung der Verteilung der Elektronen im Termschema des Halbleiters ist hier klar von den anderen Effekten getrennt. Dies führt zur Problemstellung der vorliegenden Arbeit.

Problemstellung

Schon seit längerer Zeit sind Reaktionen bekannt, die an bestimmten Katalysatoren nur photokatalytisch, d.h. nur bei Lichtanregung ablaufen; vgl. (19).

Es sollten nun bei einer solchen Reaktion der quantitative Zusammenhang zwischen Intensität der optischen Anregung und Reaktionsgeschwindigkeit untersucht werden.

Als Katalysatoren fanden Luminophore Verwendung.

Bei ihnen kann man Reaktion und Lumineszenz vergleichend verfolgen. Außerdem gibt die Lumineszenz I zumindest qualitativ Aufschluß über die Elektronenkonzentration im Leitungsband n .

I ist zwar nicht stets proportional n - wie etwa die Leitfähigkeit bei n -Leitern - wohl aber eine monoton steigende Funktion von n :

$\frac{dI}{dn} > 0$ (i). Nach der Elektronentheorie der Katalyse wäre auch ein Steigen der Reaktionsgeschwindigkeit v mit n zu erwarten:

$\frac{dv}{dn} > 0$ (ii). n selbst ist wegen der Schwierigkeit von Leitfähigkeitsmessungen an Pulvern nicht zugänglich. Für die Abhängigkeit der zugänglichen Größen I und v voneinander ergibt sich aus (i) und (ii) $\frac{dv}{dI} > 0$ d.h. wir können erwarten, daß die Reaktionsgeschwindigkeit monoton mit der Lumineszenz steigt.

Bei Vorliegen von Photokatalyse müßte man auch die Möglichkeit erwägen, daß vielleicht die adsorbierten Moleküle bzw. Radikale direkt optisch angeregt werden. Gegen diese Hypothese spricht aber einerseits der superlineare Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit

mit der Einstrahlungsintensität, andererseits die Dotierungsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit; dies in Vorwagnahme unserer Versuchsergebnisse.

Methodische Vorbemerkungen

Für lange Zeit stand die Physik der Halbleiter in dem Ruf, eine Physik der Dreckeffekte zu sein. Nicht viel anders dachte man in Chemikerkreisen über die Katalyseforschung. Wenn man nun Katalyse an Halbleitern treibt, darf man sich nicht wundern, wenn sich Schwierigkeiten in Bezug auf die Reproduzierbarkeit ergeben. Tatsächlich wurde auch ein großer Teil der benötigten Zeit darauf verwendet, ein Meßverfahren zu entwickeln, das wenigstens einigermaßen reproduzierbare Resultate ergab. Trotz peinlichster Sauberkeit bei der Behandlung und Reinigung der Reaktionsgefäße traten größere Schwankungen der Meßwerte auf. Es wurde versucht, durch mehrfache Wiederholung brauchbare Mittelwerte zu gewinnen. Kaum geringer als die experimentellen Schwierigkeiten sind die theoretischen. Schon die Eigenschaften des einfachen, isotropen Bändermodells lassen sich nur unter sehr einschränkenden Bedingungen mathematisch behandeln. Meist erhält man bloß Näherungslösungen für gewisse Bereiche. Derart spezielle Modelle sind nützlich für eine qualitative Orientierung. Für eine quantitative Auswertung von Meßergebnissen sind sie wegen der meist unrealistischen Vereinfachung schlecht geeignet. Ein etwas verändertes Modell kann Werte liefern, die um Größenordnungen von den zuerst erhaltenen abweichen. Vergleiche etwa die Diskussion zwischen Schön und Schottky über Retrapping ($\lambda_0 \tau$).

Bei dieser Sachlage werden wir darauf verzichten, ein quantitatives Modell für unsere Meßergebnisse zu suchen, welches weit mehr ungeprüfte als experimentell geprüfte Konsequenzen hätte und mit ziemlicher Sicherheit vom nächsten Windhauch umgeblasen würde.

Mit Rose (23) halten wir im Augenblick die Bemühung um ein qualitatives Verständnis der festgestellten Abhängigkeiten für nützlicher.

H a u p t t e i l

Versuche und Messungen

Wahl des Katalysators und der Reaktion

Es wurde nach einen Luminophor gesucht, der in verschiedenen, in definierter Weise dotierten Proben, zur Verfügung stehen sollte.

Dankenswerter Weise wurde uns eine derartige Reihe von Phosphoren durch Prof. Riehl zur Verfügung gestellt. Es handelt sich um Zink-Cadmium-Sulfide, die gleiche Teile von Zink und Cadmium enthalten, also durch die Formel ZnCdS_2 beschrieben werden können. Die Dotierung besteht in 0, 0,3, 1, 3, 5, 20 part per million Nickel. Nickel wirkt auf die Lumineszenz als Killer. Wie sich in späteren Versuchen zeigte, hat es auf die Katalyse einen ähnlichen Einfluß.

Die Reaktion mußte so ausgewählt werden, daß sie den Katalysator nicht oder möglichst wenig angriff.

Die Oxydation von Alkoholen in flüssiger Phase durch den gelösten Luftsauerstoff erwies sich als harmlos genug, um dieser Anforderung gerecht zu werden.

Es wurde der Sauerstoffverbrauch und damit die Reaktion mit Hilfe von Warburg-Manometern verfolgt. Da die handelsüblichen Warburg-Geräte für eine UV-Einstrahlung nicht geeignet sind und auch eine Messung der Lumineszenz im Reaktionsgefäß nicht gestatten, wurde eine neue Variante des Warburg-Gerätes konstruiert und gebaut.

Verwendete Materialien und deren Eigenschaften

Alkohole

Es wurden p.a.-Äthanol und p.a.-Methanol sowie höhere Alkohole des gleichen Reinheitsgrades der Firma Merck verwendet; bei den späteren Versuchen in England Anal-R-Methanol und -Äthanol. Der Reinheitsgrad dieser Stoffe entspricht dem deutschen "p.a.".

Zink-Cadmium-Sulfide

Die von Prof. Riehl zur Verfügung gestellten Proben stammen von einer Berliner Firma und enthalten gleiche Teile von Zink und Cadmium. Röntgenbeugungsaufnahmen zeigen, daß ein einheitliches, hexagonales Gitter vorliegt und man daher von einem Mischkristall der Formel ZnCdS_2 sprechen kann. Dieser Stoff wurde in fünf verschiedenen Dotierungsstufen geliefert:

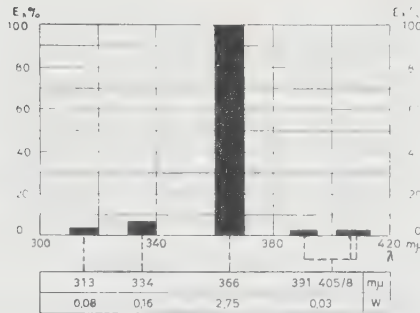
0, 0,3, 1, 3, 5, 20ppm Nickel (ppm = part per million). Alle Proben waren laut Angabe bei 800°C gegläht und zeigten keine Unterschiede in Korngröße oder spezifischer Oberfläche, wie mit BET-Methode und mikroskopischer Untersuchung festgestellt wurde. Da sich bei anderen Versuchen (6,7) der u.U. störende Einfluß der Luftfeuchtigkeit und Belichtung gezeigt hatte, wurden die Proben in einem schwarz gestrichenen Exsiccator aufbewahrt, der überdies auf Vorvakuum gebracht und mit einem Trocknungsmittel beschickt war.

UV-Strahlung

Als Strahlungsquelle fand meist eine Philips HPW 125 Schwarzkolbenlampe Verwendung. Wie Fig. 1 zeigt, liegt über 80% der Ausstrahlung dieser Lampe bei λ_{max} . Auch nach Anbringung eines Natriumbichromatfilters überwiegt die Intensität dieser Linie alle anderen.

Fig.1

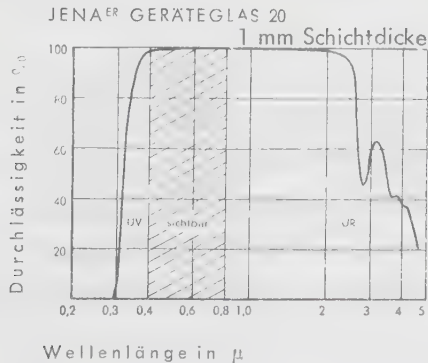
Spektrale
Energie-
verteilung



Ergänzende Messungen der Abhängigkeit der Leuchtintensität von der Intensität der Einstrahlung bei 437mμ wurden mittels einer HBO 200 Quecksilber-Hochdrucklampe mit vorgeschaltetem Interferenzfilter durchgeführt.

Wir zeigen in Fig.2 die Absorptionskurve des für die Reaktionsgefäße verwendeten Jenaer Geräteglases. Es ist bei 366mμ noch gut durchlässig.

Fig.2



Epping-Schichten

Die genaue Herstellung der Schichten ist in (6,19) beschrieben. Hier sei noch folgendes bemerkt: Es handelt sich um eine Einbettung von ZnCdS_2 in Silikon-Harz. (HK 15 der Fa. Wacker-Chemie). Dazu wurde der Leuchtstoff zusammen mit dem in Toluol gelösten Kunstharz längere Zeit in der Kugelmühle innig vermischt, gesiebt und auf Aluminiumplatten aufgeschleudert. Das Harz ist feuchtigkeitsunempfindlich, nicht photoleitend, für Licht im Bereich von 300-800mp völlig durchlässig und hat einen sehr hohen spezifischen Widerstand, etwa 10^{17} Ohm cm .

Lumineszenzmessungen

Eichung der Meßanordnung

Für unsere Messungen, die mehrere Größenordnungen der einfallenden Lichtintensität überstreichen sollten, wurde das empfindlichste der zur Verfügung stehenden Galvanometer ausgewählt, ein "Multiflexgalvanometer" der Fa. Lange. Sein Innenwiderstand ($R_i = 4500 \Omega$) war gegenüber dem des Photoelementes (S 50, Fa. Lange) nicht zu vernachlässigen. Bei einfacher Hintereinanderschaltung von Element und Galvanometer wurde also nicht der Kurzschlußstrom gemessen, der bei Photoelementen der Einstrahlung proportional ist.

Um einerseits die zu erwartenden Abweichungen von der Linearität unter Kontrolle zu bekommen, andererseits die erwähnte einfache direkte Meßmethode beibehalten zu können, wurde die Anordnung Multiflexgalvanometer-Photoelement (Meßanordnung 1) gegen eine zweite Meßanordnung geeicht, die am gleichen Photoelement bei gleichen Einstrahlungen den Kurzschlußstrom zu messen gestattete. Das Prinzip dieser zweiten Meßanordnung, Fig.3, besteht einfach

darin, daß man den Potentialabfall am Amperemeter A durch eine mit diesem in Serie geschaltete Batterie kompensiert.

Genauer: Eine Stromquelle - bei uns das Photoelement - gibt ihren Kurzschlußstrom genau dann ab, wenn ihre beiden Pole in irgendeiner Weise auf das gleiche Potential gebracht worden sind. Ob dieser Zustand nun mit Hilfe der Batterie B und des Potentialabfalles am Innenwiderstand des Amperemeters A und am Regelwiderstand erreicht wurde, überprüft man mit dem Nullinstrument V. Für den Fall unvollkommenen Abgleichs ist der Potentialverlauf in Fig. 3 dargestellt, wobei, wie allgemein im folgenden, der Widerstand der Leitungen vernachlässigt wurde. Im Fall vollkommenen Abgleichs liegt an V keine Spannung. Es fließt durch V kein Strom. Die beiden Pole des Photoelements liegen auf gleichem Potential. Es gibt also seinen Kurzschlußstrom ab. Dieser fließt nicht über V, sondern in seiner vollen Größe über das Amperemeter A und kann so gemessen werden.

Der eben geschilderte ideale Zustand des vollkommenen Abgleichs kann bei unseren Messungen nur in einer Näherung erreicht werden, die bestimmt ist durch die mit V gerade noch erfaßbare Spannung - bei uns $10^{-6}V$ - und den inneren Widerstand von V r_V - bei uns $r_V > 5 \cdot 10^5 \Omega$. Diese beiden Größen bestimmen den Strom i_V , der maximal im V-Zweig unserer Schaltung fließt: $i_V < 2 \cdot 10^{-11} A$. Nach Kirchhoff gilt nun an der Verzweigung $\bar{A}$ (Fig. 3) $i_1 = i_2 + i_V$. Das heißt der durch das Amperemeter fließende Strom i_2 weicht höchstens um $2 \cdot 10^{-11} A$ von dem Strom i_1 ab, der durch das Photoelement fließt. Bei unserer Meßgenauigkeit für i_2 von 2% ($1,7 \cdot 10^{-7} A \leq i_2 \leq 2 \cdot 10^{-3} A$) können wir unbedenklich $i_1 = i_2$ setzen. Das heißt noch nicht, daß wir i_2 mit

dem Kurzschlußstrom des Photoelementes identifizieren können.

Es ist noch zu zeigen, daß wir trotz einer eventuell noch vorhandenen Spannungsdifferenz zwischen $\bar{A}$ und $\bar{B}$ (Fig.3) im Rahmen unserer Meßgenauigkeit den Kurzschlußstrom des Photoelementes erhalten - mit anderen Worten, daß der Außenwiderstand am Photoelement, der beim gemessenen Strom i_2 der Potentialdifferenz $\Delta U = 10^{-6}V$ entspricht - wir nennen ihn R'_{A2} ($= 10^{-6}V/i_2$) - stets klein ist im Verhältnis zum Innenwiderstand R_i des Photoelementes.

Dieser ist in Abhängigkeit von der Einstrahlung leicht aus unseren Eichmessungen (Fig.4) zu bestimmen, welche für jede untersuchte Einstrahlung den Photostrom unseres Elementes bei zwei verschiedenen Außenwiderständen lieferten.

Es ergab sich in Meßanordnung 1 (Fig.3) der Strom I_1 beim Außenwiderstand $R_{A1} = 4500\Omega$, in Meßanordnung 2 (Fig.3) der Strom i_2 bei einem Außenwiderstand R_{A2} , der einer Potentialdifferenz zwischen $\bar{A}$ und $\bar{B}$ von maximal $10^{-6}V$ entsprach, d.h. $R_{A2} \leq R'_{A2} = 10^{-6}V/i_2$. Wir können nun aus der Gleichung

$$U_0 = I (R_i + R_A)$$

(U_0 : EMK des Elementes, R_i : Innenwiderstand d.El., R_A : äußerer Widerstand am Element, I : Strom durch das Element)

mit Hilfe der beiden Wertepaare (I_1, R_{A1}) und (i_2, R'_{A2}) R_i , den inneren Widerstand des Elementes, bestimmen.

Wie man sich leicht überzeugt, bewirkt die Verwendung von R'_{A2} anstelle des u.U. kleineren R_{A2} im Resultat der Rechnung eine geringe Verkleinerung von R_i , erhöht also die Sicherheit unserer Abschätzung.

Wir geben die Meßwerte und die Ergebnisse der Rechnung für die kleinste und die größte untersuchte Einstrahlungsintensität an..

	I_1 [A]	$R_{A1} [\Omega]$	i_2 [A]	$R'_{A2} [\Omega]$	$R_1 [\Omega]$
kleinste Intensität	$2,8 \cdot 10^{-8}$	4500	$1,7 \cdot 10^{-7}$	5,9	890
größte Intensität	$4,0 \cdot 10^{-5}$	4500	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-2}$	90

Wir sehen: Auch im ungünstigsten Falle, nämlich bei kleinen Intensitäten, beträgt R'_{A2} weniger als 1% von R_1 .

Es ist daher zu erwarten, daß i_2 selbst in diesem Fall vom Kurzschlußstrom des Photoelementes um weniger als 1% abweicht.

Wir wollen das noch explizit zeigen. Es sei $i_k = U_0/R_i$ der Kurzschlußstrom des Elementes (vergl. I). Dann folgt mit

$$i_1(R_i + R_{A1}) = U_0 \quad \text{und} \quad R_{A1} \leq R'_{A1}$$

$$\frac{i_k - i_1}{i_1} = \frac{R_{A1}}{R_i} \leq \frac{R'_{A1}}{R_i} = \frac{5,9}{890} = 6,6 \cdot 10^{-3} < 10^{-2}, \text{ q.e.d.}$$

Das heißt i_1 und damit i_2 (siehe S.9 unten) weichen vom Kurzschlußstrom um weniger als 1% ab. i_2 wurde auf $\pm 2\%$ genau bestimmt, somit der Kurzschlußstrom mit einem maximalen Fehler von $\pm 3\%$.

Zur Ergänzung der Versuchsbeschreibung sei noch angeführt, daß die Batterie, mit deren Hilfe in Meßanordnung 2 kompensiert wurde, ein 6V-Akku war und das verwendete Amperemeter einen Innenwiderstand von 100Ω hatte. Es wurde bei den Messungen darauf geachtet, daß keine schädlich hohen Ströme durch das Photoelement flossen. Nach den Messungen bei hohen Intensitäten wurden Messungen bei kleinen Intensitäten wiederholt. Es war keine Veränderung der Eigenschaften des Elementes festzustellen.- Die Variation der Einstrahlung geschah durch Veränderung des Abstandes Lampe-Photoelement.

Das Resultat der Eichmessungen gibt Fig.4.

Auf der Abszisse sind die Logarithmen der Maßzahlen der in Meßanordnung 1 bestimmten Ströme aufgetragen: $\log I_1$; I_1 wird in Skalen-

teilen angegeben, $1\text{Skt} \approx 10^{-7}\text{A}$. Auf der Ordinate sind die Logarithmen der Maßzahlen der in Meßanordnung 2 erhaltenen Ströme aufgetragen: $\log I_2$; I_2 wird in Skalenteilen angegeben, $1\text{Skt} \approx 24 \cdot 10^{-9}\text{A}$. Dieses Verhältnis der Einheiten wurde gewählt, um im linearen Teil der Eichkurve Übereinstimmung der I_1 - und I_2 -Werte zu erhalten. Zur Korrektur wurde nur der Anfang des gekrümmten Teils der Eichkurve benötigt, nämlich der Abschnitt mit $3,3 \leq \log I_2 \leq 4$. Als maximalen Fehler unter Berücksichtigung von Lampenschwankungen nehmen wir für I_1 und $I_2 \pm 5\%$ an.

Die im folgenden angegebenen Intensitäten der Einstrahlung wurden mit dem Selenphotoelement S 50 in Verbindung mit dem Multiflexgalvanometer MGF 3 ($R_1 = 4500\Omega$) gewonnen und mit Hilfe der Eichkurve Fig.4 korrigiert.

Die Geometrie der Versuchsanordnung war stets die gleiche: senkrechter Einfall auf die nackte Zelle. Deshalb sind die Einstrahlungswerte in den verschiedenen Figuren miteinander vergleichbar. Eine Ausnahme bildet unter Umständen die bei $437\text{m}\mu$ erhaltene Kurve Fig.6. Hier wäre einerseits eine (Fortsetzung S.14)

Fig.3

Meßanordnung 1



Meßanordnung 2

Potentialverlauf bei unvollständigem Abbleich

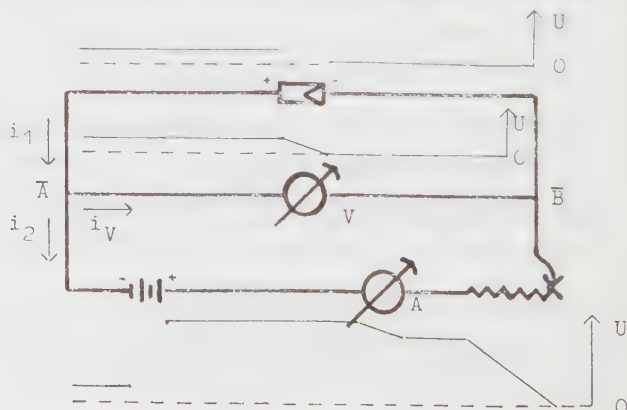


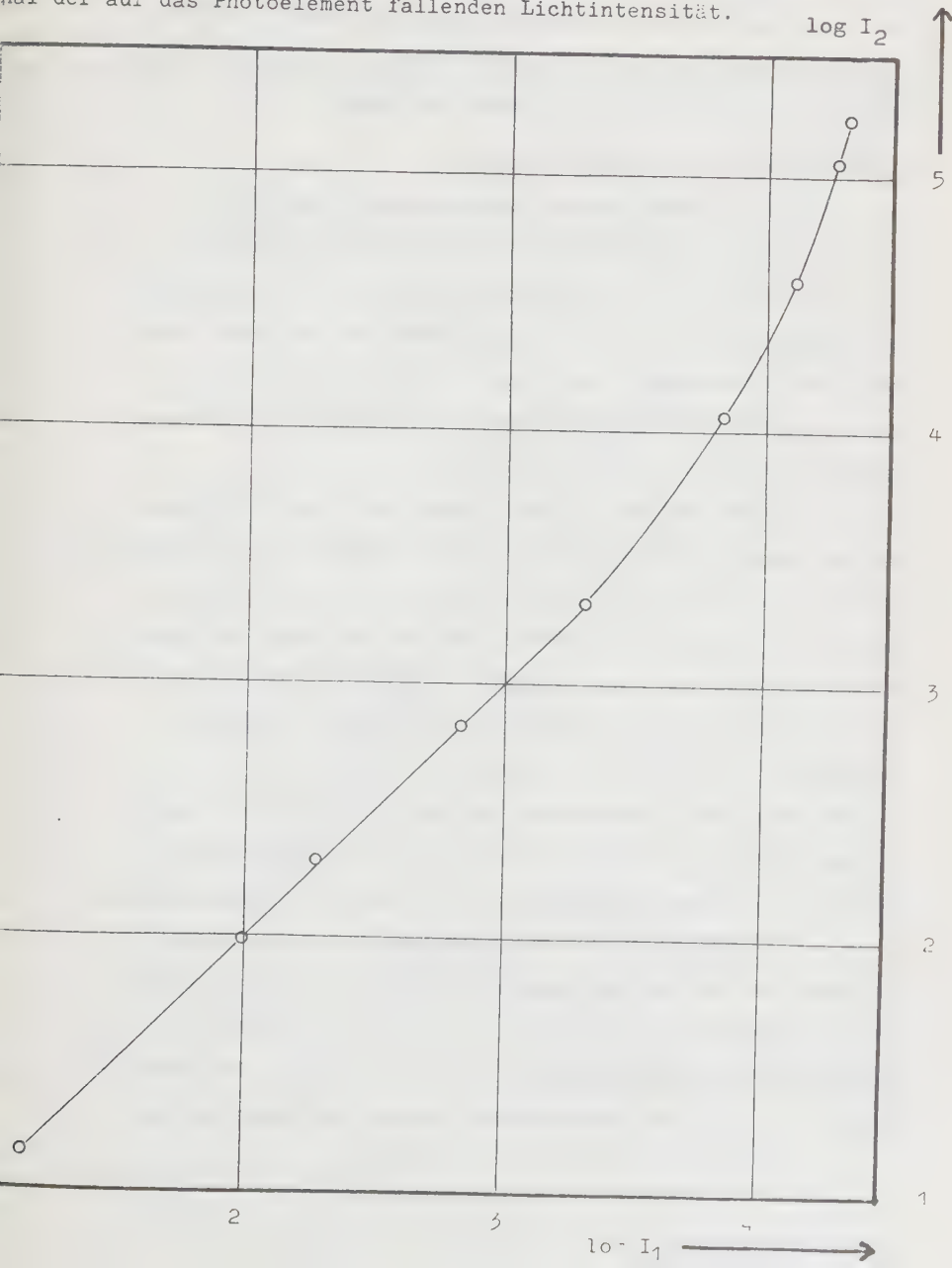
Fig.4

- 13 -

Eichkurve von Meßanordnung 1 gegen Meßanordnung 2 (vgl. Fig.3)

I_1 : Strom in Meßanordnung 1 in Skt, 1 Skt $\triangleq 10^{-7}$ A

I_2 : Strom in Meßanordnung 2 in Skt, 1 Skt $\triangleq 1,24 \cdot 10^{-8}$ A. I_2 ist proportional der auf das Photoelement fallenden Lichtintensität.



größere Empfindlichkeit des Photoelementes zu erwarten, andererseits wurde mit schrägem Lichteinfall gearbeitet. Diese Umstände wirken einander entgegen. Außerdem ist der Absorptionskoeffizient des Leuchtstoffes ein anderer als bei der sonst verwendeten Wellenlänge von $366\text{m}\mu$.

Epping-Schichten mit $366\text{m}\mu$ angeregt.

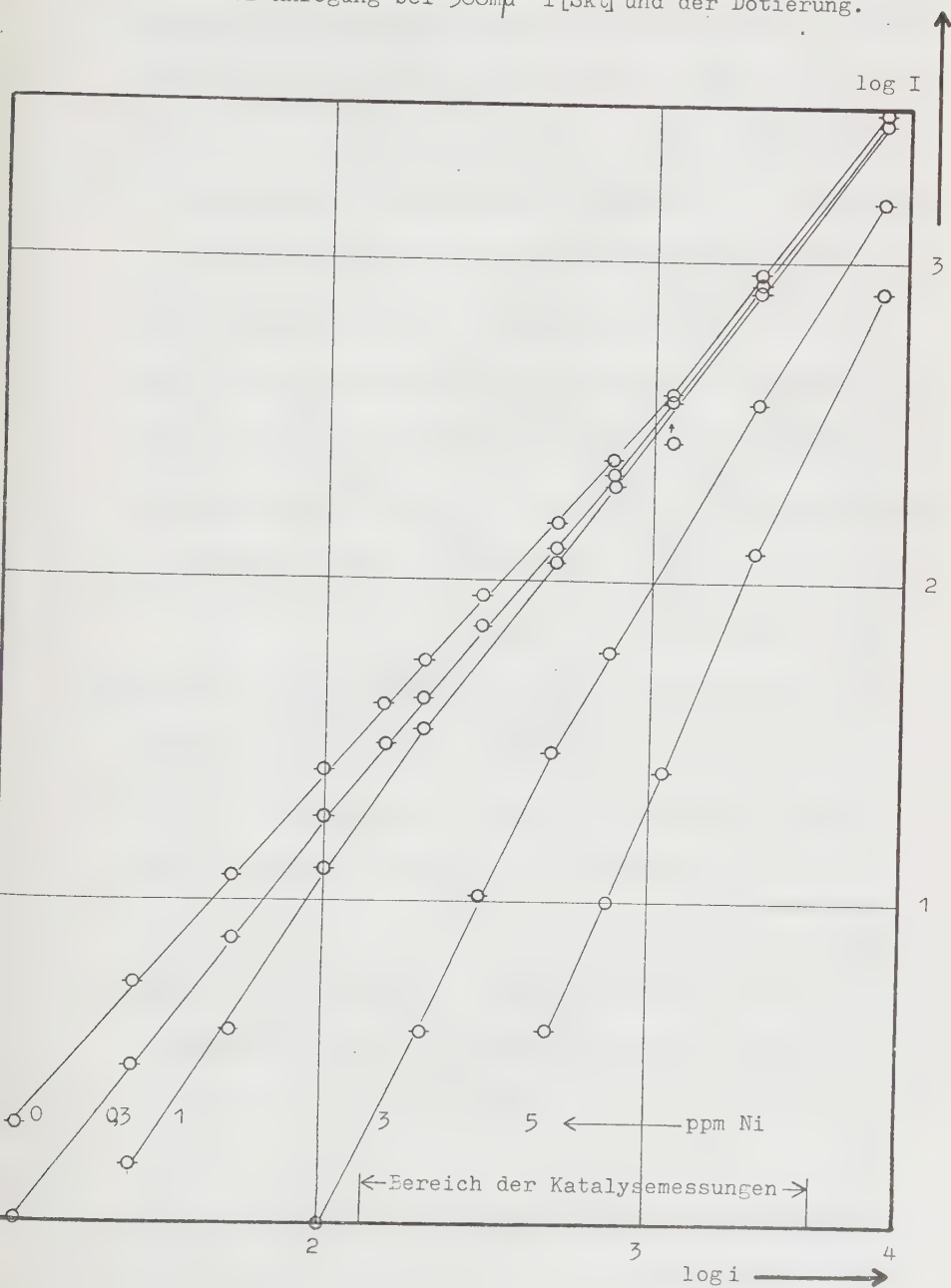
Die von Epping hergestellten Kunstharzschichten schienen wegen ihrer großen gleichmäßigen Oberfläche für Messungen der Intensitäts- und Dotierungsabhängigkeit der Lumineszenz gut geeignet. Das Kunstharz zeigte keine Lumineszenz; es war auch nicht anzunehmen, daß es die Lumineszenz des Zink-Cadmium-Sulfids beeinflussen würde. Dies wurde bei späteren Messungen an reinem Pulver bestätigt.

Es zeigte sich, daß bei doppelt logarithmischer Auftragung für die Intensitätsabhängigkeit jedes Stoffes Gerade erhalten wurden. Die Steigung der Geraden steigt mit der Dotierung. Dabei sind bei gleichen Intensitäten der Anregung die Lumineszenzintensitäten umso kleiner, je höher die Dotierung ist. Man erhält also ein Büschel von Geraden, dessen Konvergenzpunkt aber nicht erreicht wird: Fig.5.

Die Meßfehler von Lumineszenz und Einstrahlung werden auf maximal $\pm 5\%$ geschätzt. Dazu kommen bei der Einstrahlung noch $\pm 3\%$ für Lampenschwankungen. Bei stärksten Einstrahlungen wurde die Eichkurve Fig. 4 herangezogen, was die maximale Fehlerbreite der Einstrahlung noch um einige Prozent erhöhte. Diese Bemerkungen gelten für Fig.5-7. Aus dem Verlauf der Kurven kann man aber schließen, daß die tatsächlichen Fehler kleiner als die eben abgeschätzten maximalen Fehler waren.

Fig. 5

Abhängigkeit der Lumineszenz $I[\text{Skt}]$ von ZnCdS_2 -Leuchtstoffen von der Intensität der Anregung bei $366\text{m}\mu$ $i[\text{Skt}]$ und der Dotierung.



Meßanordnung und Verfahren

Das Meßverfahren für die Ergebnisse von Fig. 5 waren denkbar einfach. Die Veränderung der Einstrahlungsintensität wurde durch Änderung des Abstandes der UV-Lampe (HPW 125, Philips) vom System Leuchtschicht—Photozelle erreicht. Die Leuchtschichten befanden sich in einer Wechsellvorrichtung der Firma Zeiss, derart, daß stets die gleiche Fläche freigegeben und die Geometrie des Meßsystems konstant gehalten wurden. Der Meßablauf war folgender: Sämtliche Schichten wurden zunächst bei einer Intensität durchgemessen, wobei am Anfang und Ende dieser Meßreihe die Einstrahlungsintensität mit Hilfe eines Photoelementes, das man an den Platz der Schichten brachte, festgestellt wurde. Dann änderte man den Abstand der Lampe und wiederholte das Verfahren. Dabei wurde darauf geachtet, daß die Einstrahlung auf die Schicht bei allen Abständen senkrecht erfolgte.

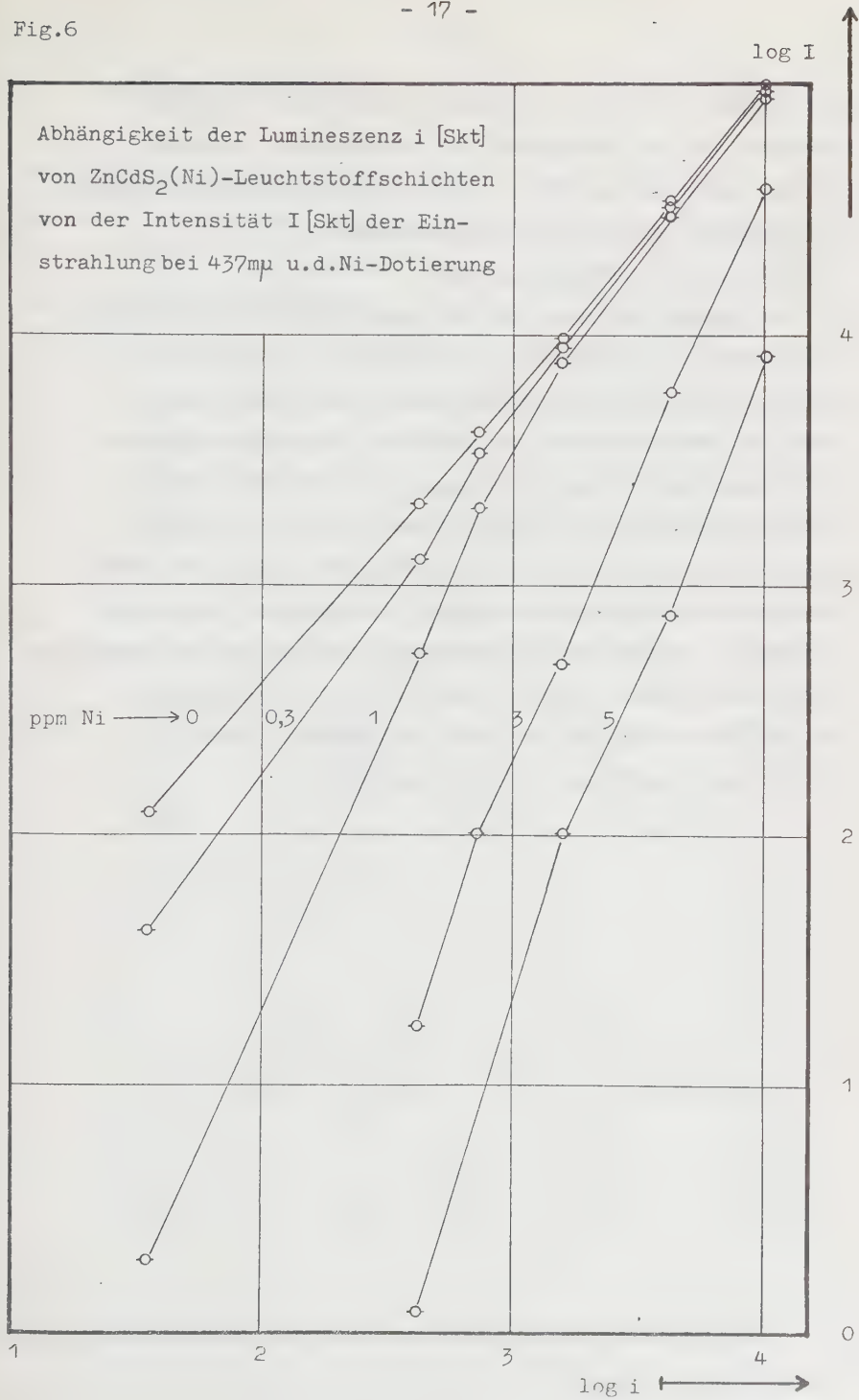
Epping-Schichten mit 437m μ angeregt

Um unsere Messungen mit Eppings Resultaten über die Intensitätsabhängigkeit der Photoleitfähigkeit vergleichen zu können, die bei 437m μ gewonnen wurden, führten wir eine zweite Meßreihe bei dieser Wellenlänge durch. Nach Adiwitsch (1) liegt hier bereits Störstellenanregung vor. Es zeigte sich aber dasselbe Bild wie bei 366m μ .

Meßanordnung und Verfahren

Es wurde mit einer HBO 200 (Zeiss) angeregt. Die Ausblendung der gewünschten Wellenlänge geschah mit einem Interferenzfilter. Außerdem wurde ein Wärmefilter verwandt.

Fig.6



Die Einstrahlungsintensität wurde wieder über den Abstand verändert und mit Photozelle und Galvanometer gemessen, die Lumineszenzintensität mit einem Zeiss-Spektralphotometer im Maximum der Emission des Leuchtstoffs.

ZnCdS₂-Pulver mit 366mμ angeregt.

Um eine etwaige Änderung der Lumineszenzeigenschaften des ZnCdS₂ durch die Einbettung im Kunstharz bei den Epping-Schichten festzustellen, wurde eine weitere Meßreihe an freien Pulveroberflächen durchgeführt. Die Meßtechnik war die gleiche wie bei den Messungen an Epping-Schichten bei gleicher Wellenlänge. Die Ergebnisse waren entsprechend. Ergänzend wurden Messungen an Alkohol-überschichteten Proben durchgeführt. Es zeigte sich eine im Meßbereich konstante prozentuale Abnahme der Lumineszenz gegenüber den entsprechenden freien Oberflächen. Diese Abnahme ist auf die Veränderung der Reflexionsverhältnisse durch die Überschichtung mit Alkohol zurückzuführen, vgl. Diplomarbeit (9).

Fig.7

Abhängigkeit der Lumineszenz I [Skt]
 von freien Oberflächen von ZnCdS_2 -
 (Ni)-Pulver von der Intensität i
 [Skt] der Anregung mit 366m μ
 und der Ni-Dotierung

ppm Ni



0

0.3

1

3

5

log I

3

2

1

0

2

3

log i

4

Kinetische Messungen

Meßapparatur

Warburgs Anordnung und ihre Leistungsfähigkeit

Wir wollten - wie schon auf S.5 dargelegt - verfolgen, wie die ersten Glieder der homologen Reihe der primären Alkohole durch den Sauerstoff der Luft an unseren Leuchtstoff-Katalysatoren oxydiert wurden. Diese Oxydation verläuft sehr langsam. Man benötigt daher ein empfindliches Meßverfahren, wenn man sie verfolgen will.

Ein derartiges Verfahren wurde von Barcroft und Warburg für andere (biochemische) Zwecke entwickelt. Hierbei befindet sich das Reaktionsgefäß in einem Wasserbad, dessen Temperatur konstant gehalten wird, vgl. Fig. 9, S. 24. Die Gasentwicklung bzw. der Gasverbrauch (in unserem Fall O_2 -Verbrauch) wird über die Druckänderung im Gefäß mittels eines offenen Flüssigkeitsmanometers bestimmt, vgl. Fig. 8.

Die einfache Theorie dieser Anordnung folgt aus der Zustandsgleichung des idealen Gases. Ist P_1 der herrschende Atmosphärendruck (= Anfangsdruck im Reaktionsgefäß), P_2 der Druck im Reaktionsgefäß zum Zeitpunkt der Messung t_2 , V_1 das anfängliche Gasvolumen im Reaktionsgefäß, V_2 das zu t_2 im Reaktionsgefäß vorhandene Gasvolumen (auf P_1 expandiert gedacht), so gilt bei konstanter Temperatur $V_1 P_2 = V_2 P_1$.

V_1 , V_2 entsprechen dem n der idealen Gasgleichung $PV = nRT$.

Für die Auswertung bequemer ist folgende Form

$$I \quad \Delta V = \frac{V_1}{P_1} \Delta P$$

mit $\Delta V = V_1 - V_2$ und $\Delta P = P_1 - P_2$. ΔP kann direkt am Flüssigkeitsmanometer in "mm Flüssigkeitssäule" abgelesen werden.

Die Meßgenauigkeit am Manometer beträgt etwa $\pm 0,5\text{mm}$ Wassersäule $\approx \pm 5 \cdot 10^{-5}$ Atmosphären. Das entspricht nach I, S.20 bei einem Gefäßvolumen von $V_1 = 20\text{cm}^3$ einem $V = \frac{20}{1} \cdot 5 \cdot 10^{-5} = 10^{-3}\text{cm}^3 = 1\text{mm}^3$, oder, da $22,4\text{ l} = 2,24 \cdot 10^7\text{mm}^3$, einer in Mol ausgedrückten Genauigkeit von etwa $\pm 5 \cdot 10^{-8}\text{Mol}$.

Will man diese Genauigkeit tatsächlich erreichen, muß man allerdings dafür sorgen, daß die Temperatur bis auf hundertstel Grad genau konstant gehalten wird.

Aus der idealen Gasgleichung folgt nämlich für die Abhängigkeit der Druckschwankungen ΔP von Temperaturänderungen ΔT

$$\Delta PV = nR\Delta T \quad . \text{ Hier ist } R = 8,2 \cdot 10^{-2}$$

Liter Atmosph., $\Delta P = 5 \cdot 10^{-5}$ Atmosph., $n = V/22,4$ (unter Normalbedingungen). Es folgt $\Delta T = \frac{10^{-5} \cdot 5 \cdot 22,4}{8,2 \cdot 10^{-2}} \approx 1,5 \cdot 10^{-2} \text{Grad}$
q.e.d.

Unsere Version des Warburg-Gerätes (Fig.9)

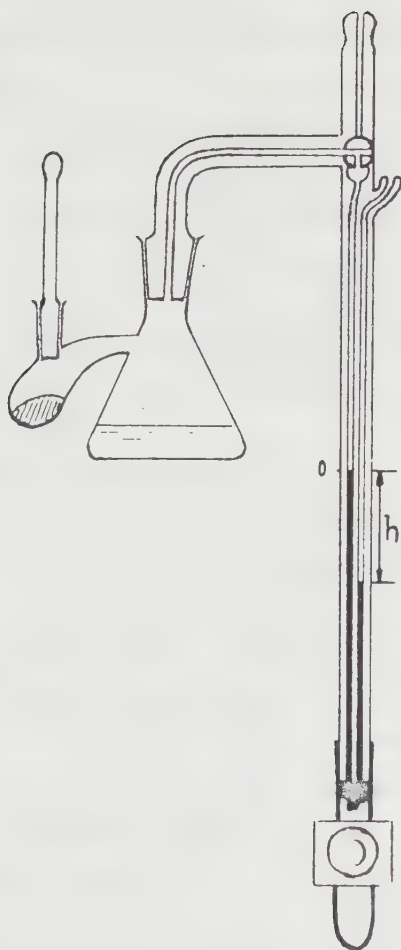
Eine neue Konstruktion war nötig, weil beabsichtigt war, die Reaktionsgefäße mit UV zu bestrahlen und gleichzeitig die Lumineszenz zu messen.

Das Gerät ist eingehend in der Diplomarbeit (9) beschrieben. Hier sei nur folgendes bemerkt. In einem Thermostatenopf sind um eine zentral hängende Schwarzkolbenlampe (HPW 125 Philips) acht Reaktionsgefäße angeordnet. Im Betriebszustand befinden sich diese wie auch die Lampe in dem als Thermostatenflüssigkeit verwendeten destillierten Wasser. Der Topf ist innen mit einer matten, schwarzen Farbe angestrichen, um

störende Reflexionen zu vermeiden. Man kann zur Lumineszenzmessung jedes Reaktionsgefäß über eine Photozelle bringen, die mit UV-Filtern vor Störstrahlungen geschützt ist. Diese ganze Anordnung wird über eine Pleuelstange von einem Elektromotor geschüttelt.

Zur Variation der Einstrahlungsintensität wurde ein Flüssigkeitsfilter (Natriumbichromatlösung in wechselnden Konzentrationen) verwendet. Diese Flüssigkeit befindet sich in dem ringförmigen Zwischenraum zweier Bechergläser von verschiedenem Durchmesser. Das innere Becherglas enthält die Lampe und wird in dem äusseren durch zwei Gummiringe zentriert. Wurde die Filteranlage verwendet, so floß ein Teil des Kühlwassers in das innere Becherglas und durch einen Heber weiter in den äußeren Flüssigkeitsraum.

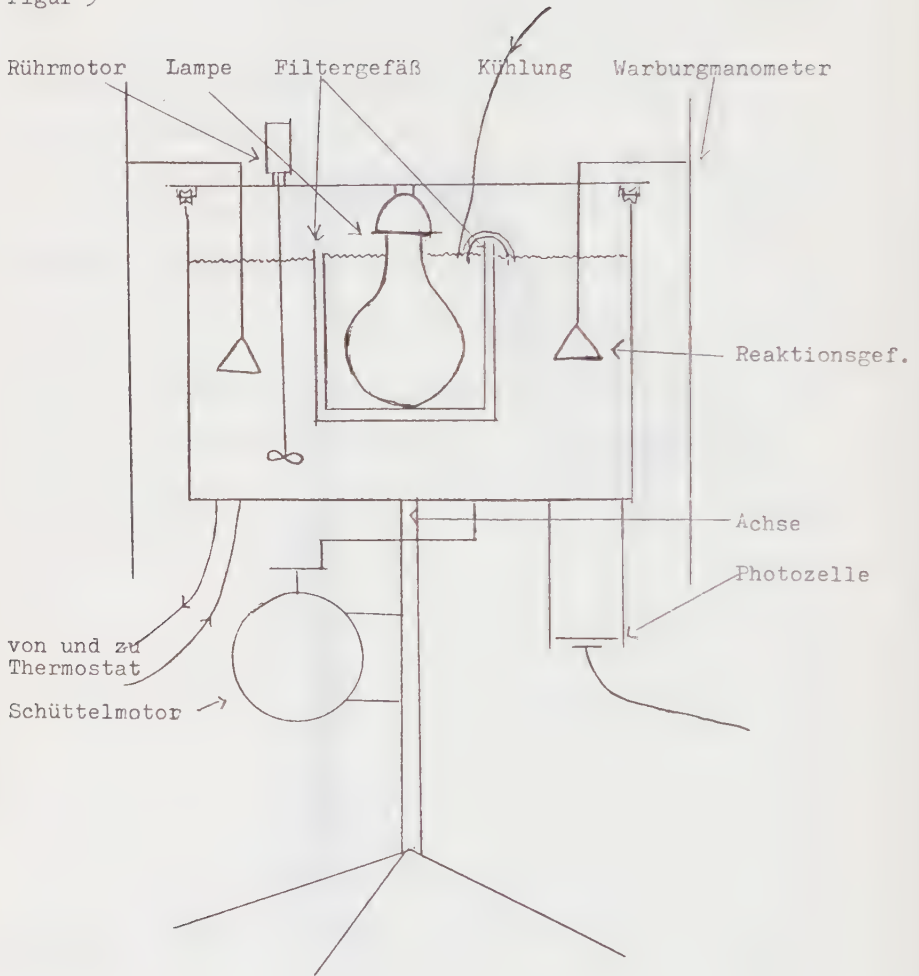
Fig.8



Warburgmanometer mit Warburggefäß (schematisch)

Das Gefäß ist etwa in natürlicher Größe, das Manometer stark verkürzt dargestellt und um seine Längsachse gegenüber dem Ansatz, der zum Gefäß führt, um 90° gedreht.

Figur 9



Meßverfahren

a) Verfolgung der Lumineszenz

Die Reaktionsgefäße werden der Reihe nach über die Photozelle gebracht. Diese ist ^{direkt/} mit einem Multiflex-Galvanometer (Firma Lange, Innenwiderstand 4500 Ω) verbunden, das eine Messung der Lumineszenz über drei Größenordnungen ermöglicht. Die Größe des Ausschlages für die Lumineszenz variiert mit der Schüttelgeschwindigkeit, was daher rührt, daß bei heftigerem Schütteln die Teilchen des ZnCdS_2 -Pulvers besser in der Flüssigkeit suspendiert und verteilt werden: Aus diesem Grunde wurde versucht, die Schüttelgeschwindigkeit konstant auf dem größten Wert zu halten, der mit der Stabilität des ganzen Gerätes vereinbar schien.

b) Verfolgung der Reaktion

Bei jeder Messung läuft ein Gefäß leer mit, um Aufschluß über Temperaturschwankungen im Thermostaten und Druckschwankungen der Atmosphäre zu geben. Die Ablesungen an den Manometern der anderen Gefäße werden um die Ablesung am Manometer dieses sogenannten Thermo-Barometers korrigiert.

Zur wirklichen Durchführung der Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von Dotierung und Einstrahlung wurden zwei Verfahren erprobt.

b1) Das Suspensionsverfahren

Das Suspensionsverfahren wurde angewendet, um die Einstrahlungsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit möglichst unverfälscht zu erhalten und die Abhängigkeit der Lumineszenz von der Schüttelgeschwindigkeit zu verringern. Das Verfahren bestand darin, daß man als Katalysator den feinkörnigen Anteil aus einer Schlämmanalyse des ZnCdS_2 -Pulvers im später zu oxydierenden Alkohol verwendete. Die so erhaltenen feinen Körner

1 zeigten eine geringere Tendenz, sich am Boden abzusetzen, wenn sie sich auch im Laufe des Versuches aneinander zu lagern schienen. Unangenehm ist bei diesem Verfahren, daß eine direkte Wägung der Katalysatormenge wegen ihrer geringen Größe nur schwer und ungenau möglich ist - eine relative Bestimmung über die Lumineszenzintensität erwies sich als zuverlässiger - und daß bei der geringen Menge des suspendierten Katalysators die Reaktion sehr lange (tagelang) verfolgt werden mußte, um merkliche Umsätze zu erzielen. Bei der Durchführung sehr langer Versuche zeigten sich aber oft Ermüdungseffekte des Katalysators, welche die Meßgenauigkeit und Reproduzierbarkeit verringerten,

b2) Verwendung gewogener Mengen des Katalysators

Um die eben beschriebenen Nachteile des Suspensionsverfahrens zu vermeiden, wurde jeder Versuch auch unter Verwendung einer größeren, genau abgewogenen Menge gesiebten Katalysators durchgeführt. Hier hatte man den Nachteil in Kauf zu nehmen, daß sich die Körner gegenseitig beschatteten und daher u.U. die Einstrahlungsabhängigkeit der Katalyse verfälscht wurde; vgl. aber S.44. Andererseits hatte man den Vorteil, einer kürzeren Reaktionsdauer und besseren Reproduzierbarkeit, vorausgesetzt, daß die Schüttelgeschwindigkeit konstant gehalten wurde. Heftigeres Schütteln bedeutet nämlich bei Anwesenheit einer größeren Menge des Katalysators eine bessere Aufschlammung und deshalb bessere Beleuchtung der einzelnen Körner und damit eine größere Reaktionsgeschwindigkeit.

c) Reinigung der Reaktionsgefäße

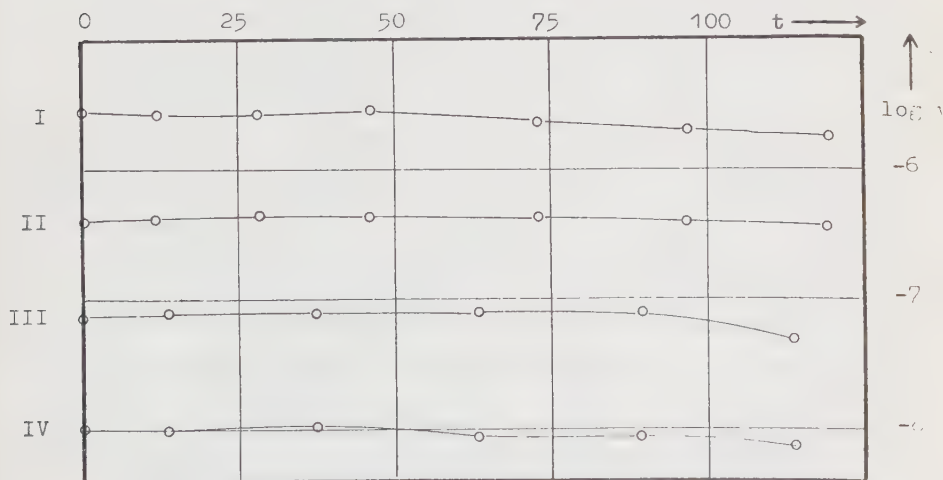
Wie bei allen katalytischen Arbeiten war die peinliche

Säuberung der Reaktionsgefäße eine notwendige Voraussetzung für eine Ausschaltung parasitärer Effekte.

Die Gefäße wurden nach folgendem Verfahren gereinigt:

Zunächst spülte man die Beschickung vom letzten Versuch mit Wasser aus. Dann wurde das am Schliff haftende Silikonfett mit Benzol entfernt. Zur Beseitigung von letzten Fettresten wurden die Gefäße mit Trichloräthylen gefüllt und mit einer Nylonbürste gereinigt. Es folgte eine Behandlung mit heißem Wasser und einem Spülmittel, wieder Bürsten, Nachspülen mit heißem Wasser und rauchender Salpetersäure, die wiederum mit Wasser entfernt wurde. Anschließend wurde mit destilliertem Wasser gespült und im Trockenschrank getrocknet.

Fig.10 Ermüdungskurven gemessen an Methanol + 73mg $\text{ZnCdS}_2(\text{Ni})$
v: O_2 -Verbrauch in $\text{cm}^3\text{sec}^{-1}$; t: Reaktionsdauer in Stunden



I: Oppm Ni, 3200Sk Einstrahlung; II: 20ppm Ni, 3200Sk Einstr.

III: Oppm Ni, 135Sk Einstrahlung; IV: 20ppm Ni, 135Sk Einstr.

Auch bei Äthanol ergibt sich das gleiche Bild: keine merkliche Ermüdung in den ersten Tagen.

Messergebnisse

Vorversuche

In Vorversuchen wurde die homologe Reihe der primären Alkohole bis n-Butanol untersucht. Es zeigte sich, daß der Geschwindigkeitsunterschied zwischen der Reaktion an undotiertem und stark dotiertem (20ppm Ni) ZnCdS_2 bei n-Butanol und n-Propanol sehr gering war. Daher wurde für die weiteren Versuche Methanol und Äthanol verwandt, bei denen der Einfluß der Dotierung des Katalysators auf die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich zu beobachten war.

Eichung des Flüssigkeitsfilters

Es wurde eine größere Menge von Natriumdichromatlösung hergestellt, die so hoch konzentriert war, daß bei ihrer Verwendung als Filter in unserer Warburg-Apparatur bei einer Versuchsdauer von einigen Tagen gerade noch eine Reaktion festgestellt werden konnte. Von dieser Lösung wurden für die Versuche unverdünnte oder verdünnte ($1/2$, $1/4$, $1/8$) Proben als Filter verwandt. In einer Eichreihe wurde mit derselben Photozelle, mit der bei den Lumineszenzmessungen die Einstrahlungsintensität bestimmt worden war, die durchgelassene UV-Strahlung bei den verschiedenen Konzentrationen im mittleren Abstand der Reaktionsgefäße vom Filtergefäß bestimmt. Dies gewährt eine unmittelbare Vergleichbarkeit unserer kinetischen Messungen mit den Lumineszenzmessungen. Der Ablesefehler am Galvanometer konnte unter ungünstigen Umständen (bei Werten in der Nähe der Grenze zweier Meßbereiche des Gerätes) bis zu $\pm 5\%$ betragen. Setzt man für die anderen Einflüsse (Schwankung der Lampenstrahlung und Justierung) einen Fehler bis zu $\pm 5\%$ an, so kann man den maximalen Fehler der Einstrahlungsmessung auf $\pm 10\%$ schätzen. Im Rahmen dieser

Einstrahlungsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

Es wurde in durchschnittlich 23 cm^3 großen Warburg-Gefäßen jeweils 5 cm^3 Alkohol mit $73 \text{ mg ZnCdS}_2(\text{Ni})$ angesetzt oder nach der Schlamm-Methode mit 5 cm^3 Aufschlammung des Leuchtstoffes gearbeitet.

Es wurden meist vier Reaktionsgefäße zugleich geschüttelt.

Innerhalb eines solchen Ansatzes fiel die Reaktionsgeschwindigkeit fast stets mit steigender Dotierung, vgl. Fig. 14-19. Vergleicht man jedoch verschiedene Ansätze untereinander, so stellt man fest, daß diese Regel öfter durchbrochen wird.

Die Einstrahlungsabhängigkeit $v(i)$, durch Auftragen von $\ln v$ gegen $\ln i$ dargestellt, ergab bei den einzelnen Gefäßen Gerade, deren Steigung bei allen Dotierungen nur wenig um 1,2 schwankte.

Dies gilt für Methanol und Äthanol bei Verwendung gewogener Katalysatormengen wie auch bei Anwendung der Schlamm-Methode. Bei der ersten Methode wurden höhere Umsätze erzielt (wegen der größeren Katalysatormenge), die Dauer der Versuche war geringer und damit auch die Gefahr, in den Bereich der Ermüdungserscheinungen zu kommen. Überdies war die Dotierungsabhängigkeit besser reproduzierbar. Aus diesen Gründen wurde die Methode der Verwendung gewogener Katalysatormengen für die Auswertung vorgezogen.

Ermüdungskurven, die bei dieser Methode erhalten wurden, gibt Fig. 10. Sie erwiesen sich als nicht eindeutig reproduzierbar.

Bei der Planung der Versuche stand man vor einem Dilemma.

Wollte man den Ermüdungsbereich möglichst fern bleiben, so durfte man nur kurze Versuche - Messung jedes Ansatzes bei

nur einer Einstrahlungsintensität - durchführen; andererseits waren - wie schon erwähnt - Messungen an verschiedenen Ansätzen nur bedingt vergleichbar. So ist es als Kompromiß anzusehen, wenn jeder Ansatz bei 3 bis 4 Einstrahlungsintensitäten untersucht wurde. Die Gesamtversuchsdauer blieb dabei stets unter 2 Tagen, nach Fig.10 also im Bereich des horizontalen Verlaufs der Ermüdungskurven.

Um eine objektive Auswertung unserer Versuche zu erzielen, wurde Ausgleichsrechnung angewandt. Hierbei ist darauf zu achten, daß Punkte, die mit gleicher Genauigkeit bekannt sind, mit gleichem Gewicht eingehen. Wäre in unserem Fall die mittlere Schwankung Δv der Reaktionsgeschwindigkeit v unabhängig von der Einstrahlung, so müßten in den Diagrammen Fig.14-19, in denen $\log v$ aufgetragen ist, bei großem v kleinere Schwankungen auftreten. Davon kann aber nicht die Rede sein. Vielmehr scheint $\Delta \log v$ angenähert intensitätsunabhängig zu sein. Eine physikalische Erklärung für dieses Verhalten gewinnt man, wenn man bedenkt, daß die Schwankungen von v nicht durch eine Begrenzung der Ablesegenauigkeit vorgetäuscht, sondern vermutlich durch Schwankungen der Schüttelgeschwindigkeit, damit des Aufschlammungsgrades des Katalysators und der effektiven Einstrahlung auf ihn verursacht sind. Abweichungen des Aufschlammungsgrades von seinem Mittelwert werden, da stets $d \log v / d \log i \approx 1,2$, bei allen Einstrahlungen zu den gleichen Abweichungen von $\log v$ von seinem Mittelwert führen.

Aus diesen Gründen wurde die Ausgleichsrechnung auf die Meßpunkte in der $\log i$ - $\log v$ -Ebene angewendet. (Fortsetzung S.42)

Fig.12

Methanol

Abhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit v
 - gemessen durch den O_2 -Verbrauch in $cm^3 sec^{-1}$ -
 von der Intensität i [Skt] der Einstrahlung bei 366m μ
 und der Ni-Dotierung des $ZnCdS_2$ -Katalysators
 durch Ausgleichsrechnung auf Grund des Ansatzes

$$\log v = a \log i + b$$

aus den Meßwerten Tab.1, S.34 ermittelt

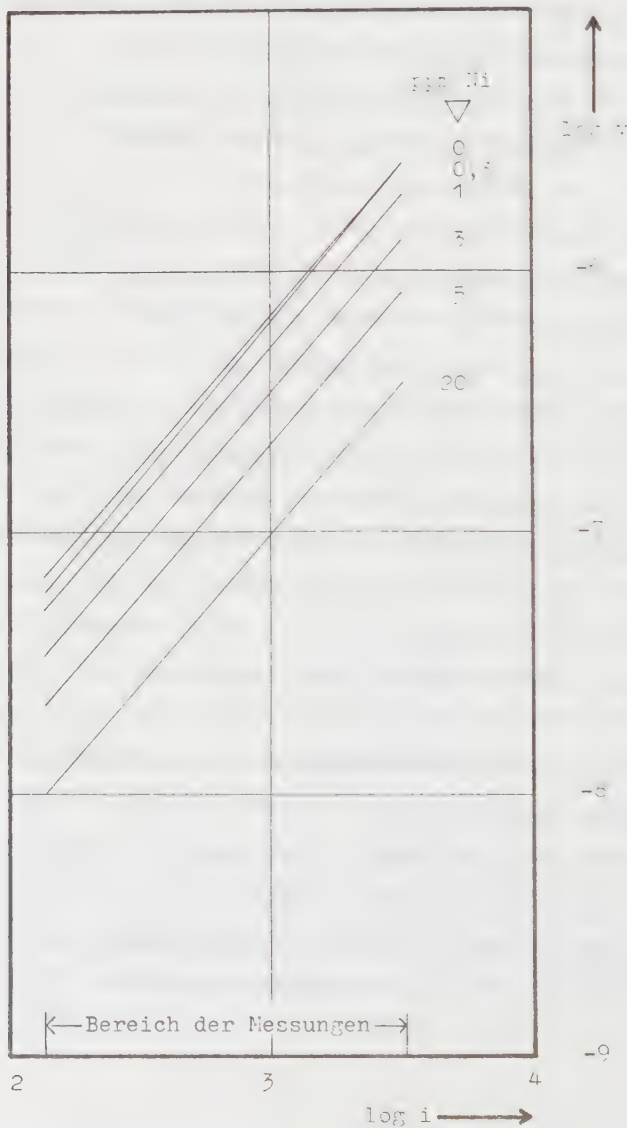


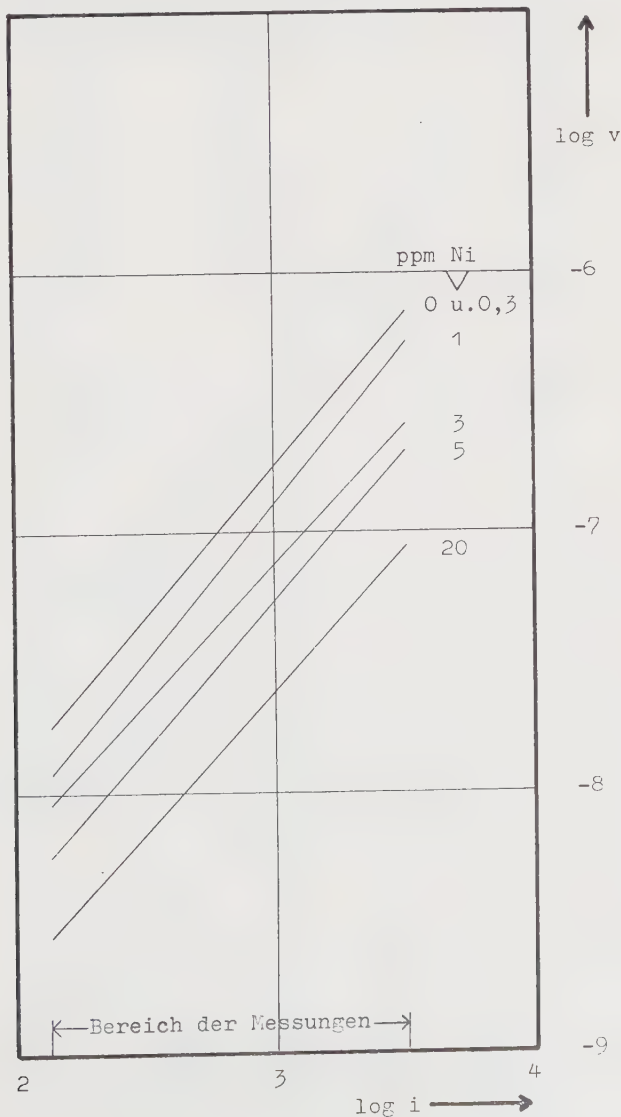
Fig. 13

Äthanol

Abhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit v
- gemessen durch den O_2 -Verbrauch in $cm^3 sec^{-1}$ -
von der Intensität i [Sk] der Einstrahlung bei 366m μ
und der Ni-Dotierung des $ZnCdS_2$ -Katalysators
durch Ausgleichsrechnung auf Grund des Ansatzes

$$\log v = a \log + b$$

aus den Meßwerten Tab.2, S.38 ermittelt



Tab.1

M e t h a n o l

Meßwerte der Reaktionsgeschwindigkeit v
 - gemessen durch den O_2 -Verbrauch in $10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$ -
 in Abhängigkeit von der Intensität i der Einstrahlung mit 366mp
 und der Ni-Dotierung des $ZnCdS_2$ -Katalysators

Fig.	Ansatz	Dotierung (ppm Ni)	Einstrahlungsintensität(Skt)				
			135	520	1000	1450	3200
14	I	0	6,5		65		230
		0,3	5,6		58		260
		1	5,4		52		220
		3	2,8		33		120
	II	3	3,5		42		160
		5	1,7		19		80
		20	1,0		8,5		33
15	I	0	8,5	39	82		300
		0,3	6,0	33	75		270
		1	5,2	28	70		240
		5	3,1	16	36		130
	II	1	7,0	26			220
		3	4,0	18			140
		5	2,1	0,8			75
		20	1,0	3,6			40
16	I	0	5,8	30		80	275
		0,3	6,4	25		95	250
		3	3,9	16		50	140
		5	2,0	9,0		32	91
	II	1	5,9		60		230
		5	2,3		19		80
		20	1,2		9,5		44

Unter Annahme der durch Fig.14-19 nahegelegten Form der
 Einstrahlungsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

$$\log v = a \log i + b \quad I$$

wurden aus obigen Meßwerten für jede Dotierung a und b ,
 die Bestimmungsstücke der durch I beschriebenen Geraden in
 der $\log i$ - $\log v$ -Ebene, und ihre mittleren Fehler, m_a , m_b ,
 nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet, vgl. Fig.12;
 ebenso die mittlere Schwankung von $\log v$: $m_{\log v}$. In Fig 14-19
 wurde sie einheitlich zu 0,1 angenommen.

Dotierung	a	m_a	$-b$	m_b	$m_{\log v}$
0	1,16	0,07	9,74	0,03	0,08
0,3	1,20	0,08	9,79	0,02	0,03
1	1,13	0,08	9,65	0,03	0,08
3	1,17	0,07	9,96	0,02	0,05
5	1,16	0,06	10,23	0,03	0,10
20	1,16	0,07	10,58	0,02	0,06

Fig.14

Methanol

Meßpunkte zur Abhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit v
 - gemessen durch den O_2 -Verbrauch in $cm^3 sec^{-1}$ -
 von der Intensität i [Skt] der Einstrahlung bei 366 m μ
 und der Ni-Dotierung des $ZnCdS_2$ -Katalysators.
 Die Meßpunkte eines Ansatzes sind jeweils durch gleich
 gezeichnete Linien verbunden.

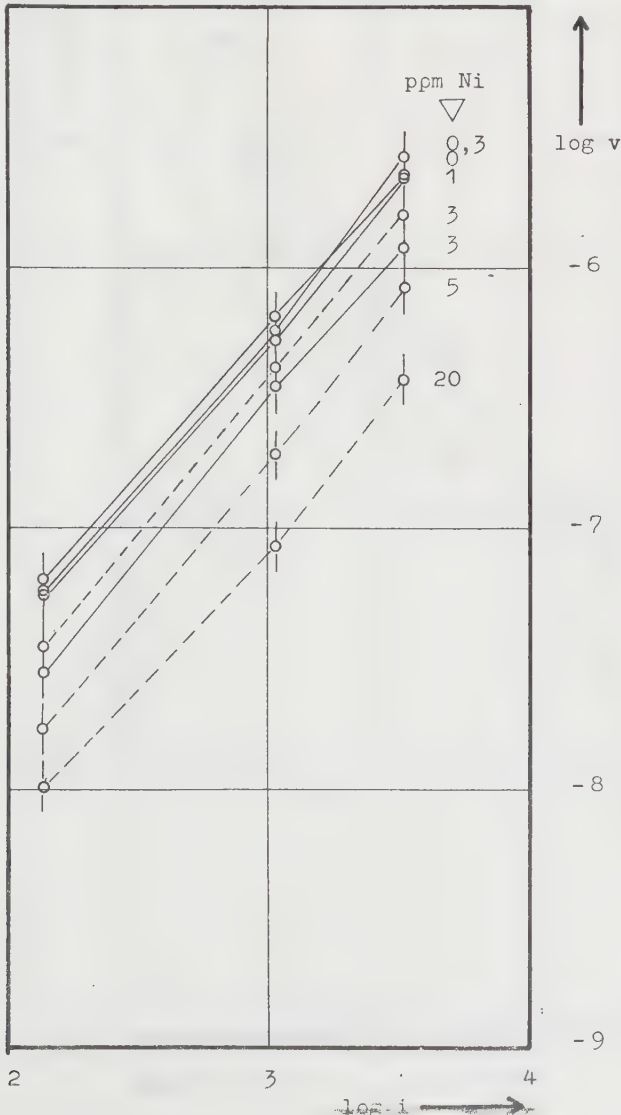


Fig. 15

Methanol

Meßpunkte zur Abhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit v - gemessen durch den O_2 -Verbrauch in $cm^3 sec^{-1}$ - von der Intensität i [Skt] der Einstrahlung bei 366m μ und der Ni-Dotierung des $ZnCdS_2$ -Katalysators. Die Meßpunkte eines Ansatzes sind jeweils durch gleich gezeichnete Linien verbunden.

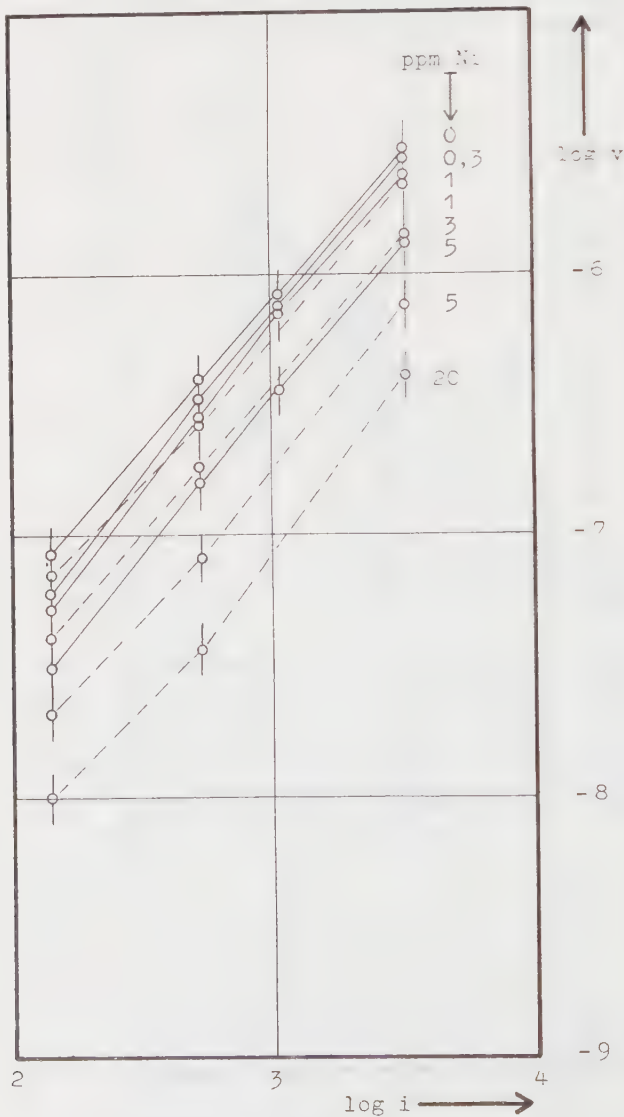
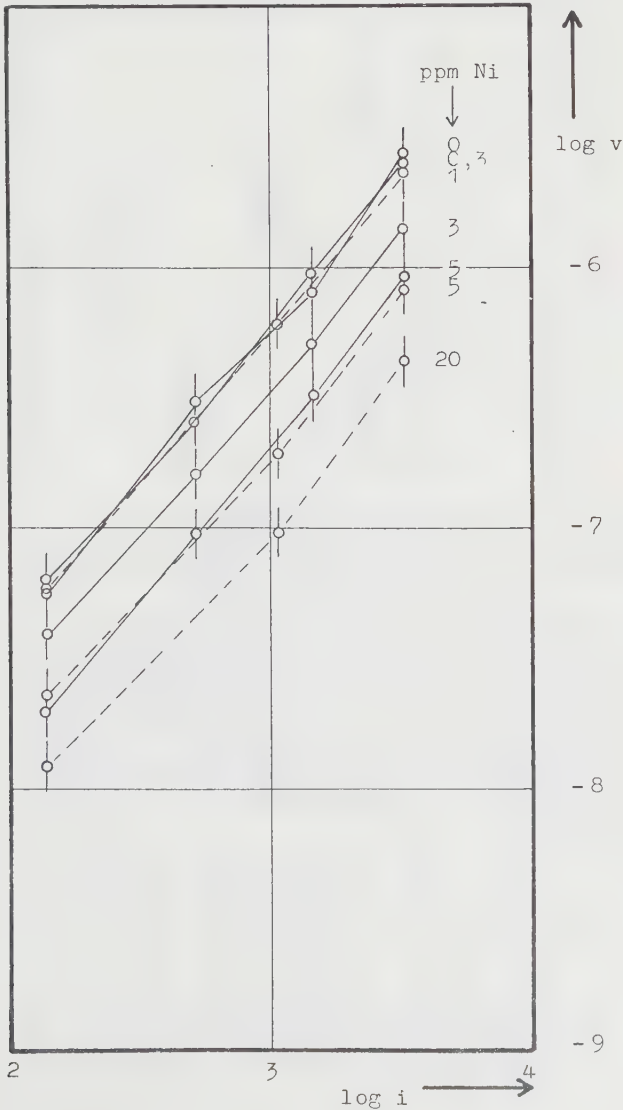


Fig.16

Methanol

Meßpunkte zur Abhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit v
 - gemessen durch den O_2 -Verbrauch in $cm^3 sec^{-1}$ -
 von der Intensität i [Skt] der Einstrahlung bei 366m μ
 und der Ni-Dotierung des $ZnCdS_2$ -Katalysators.
 Die Meßpunkte eines Ansatzes sind jeweils durch gleich
 gezeichnete Linien verbunden.



Tab.2

Ä t h a n o l

Meßwerte der Reaktionsgeschwindigkeit v
 - gemessen durch den O_2 -Verbrauch in $10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$ -
 in Abhängigkeit von der Intensität i der Einstrahlung mit 366 mμ
 und der Ni-Dotierung des $ZnCdS_2$ -Katalysators

Fig.	Ansatz	Dotierung (ppm Ni)	Einstrahlungsintensität (Skt)						
			135	520	1000	1450	2000	3200	
17	I	0	16	83				600	
		0,3	17,5	72				680	
		1	15	67				600	
		3	9,5	44				340	
	II	3	8,0	48				390	
		5	4,9	26				220	
		20	2,0	12				78	
		18	I	0	21		200		460
0,3	17				200		490	760	
1	17				170		420	710	
5	6,6				68		150	270	
II	0,3		23				360	580	
	3		12				210	320	
	5		8,1				115	210	
	20		3,3				63	100	
19	I	0,3	16	65		220		500	
		1	9,4	38		140		340	
		5	6,1	24		100		235	
		3	7,9	35		118		270	
	II	5	5,8	19		56		125	
		20	3,4	10,5		30		95	

Unter Annahme der durch Fig.14-19 nahegelegten Form der
 Einstrahlungsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

$$\log v = a \log i + b$$

wurden aus obigen Meßwerten für jede Dotierung a und b ,
 die Bestimmungsstücke der durch I beschriebenen Geraden in
 der $\log i$ - $\log v$ -Ebene, und ihre mittleren Fehler, m_a , m_b ,
 nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet, vgl. Fig.13;
 ebenso die mittlere Schwankung von $\log v$: $m_{\log v}$. In Fig.14-19
 wurde sie einheitlich zu 0,1 angenommen.

Dotierung	a	m_a	$-b$	m_b	$m_{\log v}$
0	1,17	0,06	10,25	0,02	0,06
0,3	1,17	0,07	10,24	0,02	0,08
1	1,22	0,10	10,83	0,05	0,15
3	1,13	0,07	10,45	0,02	0,08
5	1,15	0,08	10,69	0,07	0,10
20	1,10	0,07	10,78	0,02	0,07

Fig.17

Äthanol

Meßpunkte zur Abhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit v - gemessen durch den O_2 -Verbrauch in $cm^3 sec^{-1}$ - von der Intensität i [Skt] der Einstrahlung bei 366m μ und der Ni-Dotierung des Katalysators.

Die Meßpunkte eines Ansatzes sind jeweils durch gleich gezeichnete Linien verbunden.

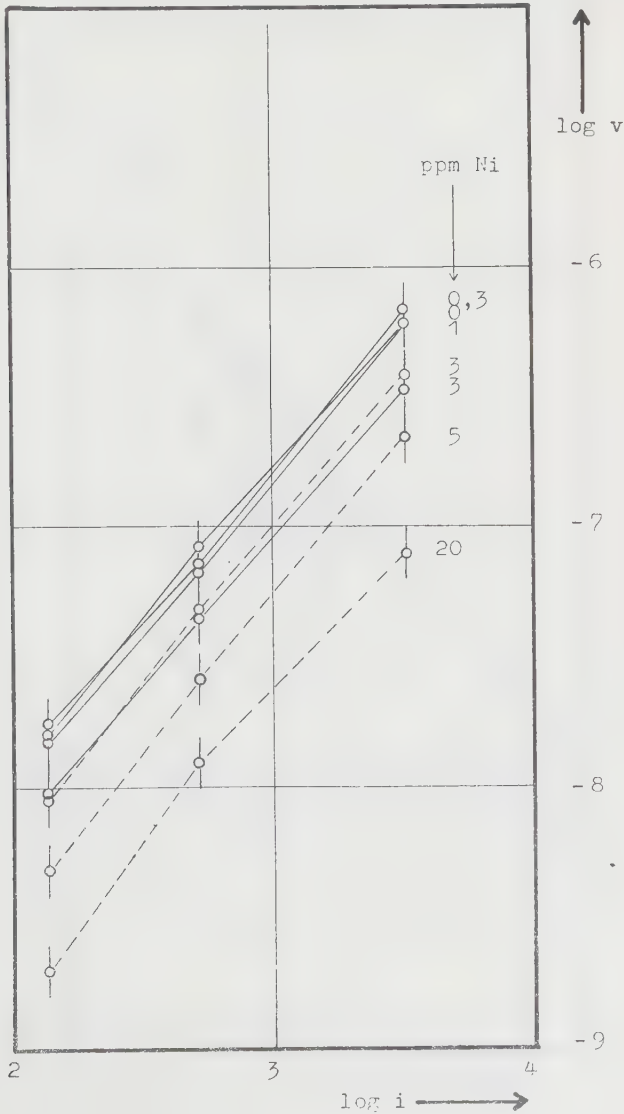


Fig.18

Äthanol

Meßpunkte zur Abhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit v - gemessen durch den O_2 -Verbrauch in $cm^3 sec^{-1}$ - von der Intensität i [Skt] der Einstrahlung bei 366m μ und der Ni-Dotierung des $ZnCdS_2$ -Katalysators. Die Meßpunkte eines Ansatzes sind jeweils durch gleich gezeichnete Linien verbunden.

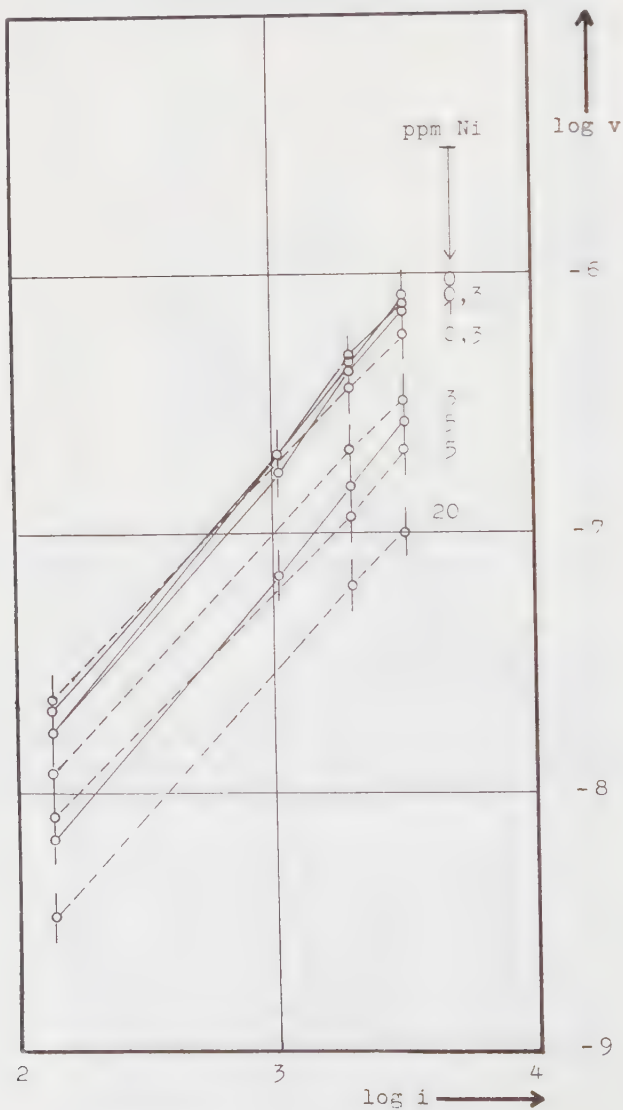
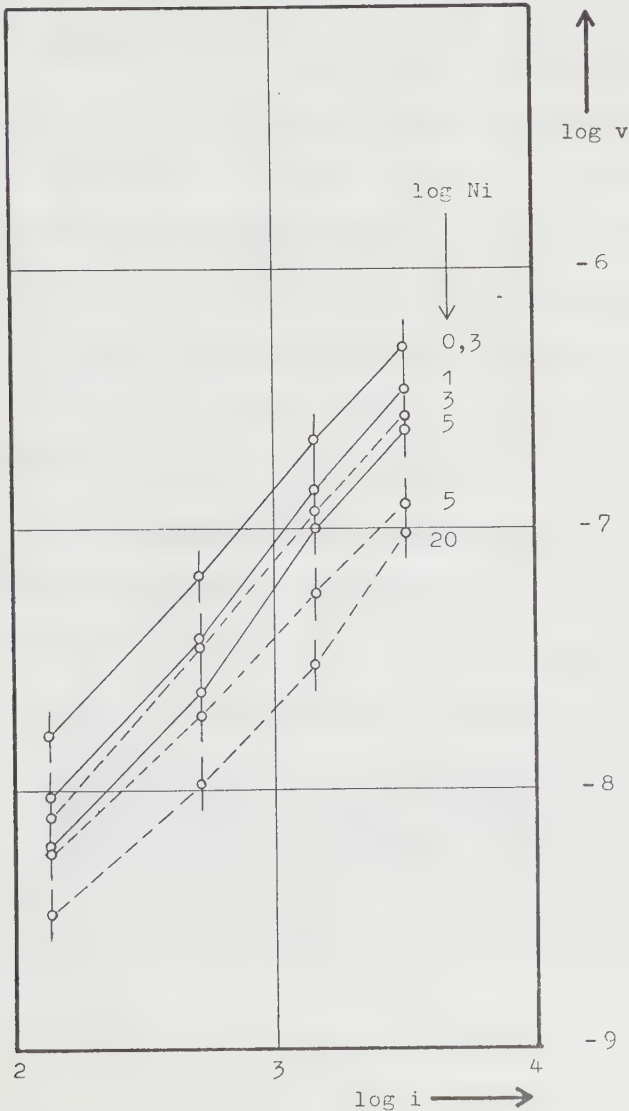


Fig.19

Äthanol

Meßpunkte zur Abhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit v
 - gemessen durch den O_2 -Verbrauch in $cm^3 sec^{-1}$ -
 von der Intensität i [Skt] der Einstrahlung bei $366m\mu$
 und der Ni-Dotierung des $ZnCdS_2$ -Katalysators.
 Die Meßpunkte eines Ansatzes sind jeweils durch gleich
 gezeichnete Linien verbunden.



Die Resultate sind dargestellt in den Wertetabellen S.34, 38 und den Fig.12 und 13. Bei der Fehlerberechnung wurde der mittlere relative Fehler der v -Werte, der sich aus den Messungen als 5 bis 10% ergab, einheitlich als $\pm 10\%$ angenommen, der mittlere relative Fehler der Steigung der Eichgeraden Fig.11 als $\pm 5\%$.

Vergleich der Ergebnisse von kinetischen und Lumineszenzmessungen

Bei einem Vergleich der Einstrahlungsabhängigkeiten von Katalyse und Lumineszenz (vgl. Fig.5 (S.15), 12 (S.32), 13 (S.33)) fällt zunächst auf, daß bei doppelt logarithmischer Auftragung in allen Fällen in guter Näherung Gerade erhalten werden, deren Steigung größer als 1 ist. Dabei fällt bei gleicher Einstrahlung der Wert (von Reaktionsgeschwindigkeit oder Lumineszenz) mit steigender Dotierung, bei der Lumineszenz sogar so stark, daß das Leuchten des 20ppm-Ni-Phosphors auch bei höchsten Einstrahlungsintensitäten nicht mehr meßbar ist. Bei der Katalyse ist die Steigung von der Dotierung unabhängig etwa 1,2, während sie bei der Lumineszenz mit der Dotierung von 1,2 (Oppm Ni) bis 2,6 (5ppm Ni) steigt. Hierbei ist zu beachten, daß die Katalyse wesentlich schlechter reproduzierbar war und nur über einen relativ kleinen Bereich der Einstrahlungsintensität verfolgt werden konnte (etwas mehr als eine Größenordnung), während die Lumineszenz über etwa drei Größenordnungen gemessen wurde.

Diskussion und Deutung

Lumineszenzmessungen

Einfluß der Wechsellichtanregung.

Bei Lumineszenz- und Katalysemessungen wurden die Lumino-phore mit wechselstrombetriebenen Quecksilberdampflampen erregt. Gemessen wurden Mittelwerte von Reaktionsfortschritt und Lumineszenz, wobei im letzten Fall das System des Galvanometers den Strom integrierte.

Mit einem Gedankengang, auf dessen Möglichkeit Dr. Vogel hingewiesen hat (vergl. auch(17)), läßt sich in sehr allgemeiner Weise zeigen, daß die zeitlichen Mittelwerte von Lumineszenz und Reaktionsgeschwindigkeit bei periodischer Anregung genau die Werte sind, die man bei konstanter Anregung mit dem Mittelwert der periodischen Anregung erhielte.

Wir betrachten ein allgemeines reaktionskinetisches Modell mit n Typen von Zuständen Z_i , ($1 \leq i \leq n$).

Es sei X_i die Konzentration der Zustände Z_i

x_i die Konzentration von Teilchen (Elektronen)
in Zuständen Z_i

$$\alpha_{ii} = 0$$

α_{ik} für $i \neq k$ ist die mittlere Häufigkeit (pro sec)
des Überganges eines Teilchens in einem bestimmten
Zustand von Z_i in einen bestimmten leeren Zustand
von Z_k d.h. eine Übergangswahrscheinlichkeit.

Dann ist die zeitliche Änderung der Konzentration von Teilchen im Zustand Z_1

$$I \quad \dot{x}_i = \sum_{k=1}^{\infty} \alpha_{ki} x_k (x_i - x_k) - \sum_{k=1}^{\infty} \alpha_{ik} x_i (x_k - x_n)$$

Die Anregung durch Wechsellicht mit der Kreisfrequenz ω stellt man in diesem Modell dadurch dar, daß ein oder mehrere α_{ik} periodische Funktionen der Zeit werden. Nach Beendigung des Einschwingvorganges sind schließlich alle x_i periodische Funktionen der Zeit mit der gleichen Kreisfrequenz ω . Man kann sie also fourierentwickeln. Setzt man die Fourierentwicklungen der periodischen Größen in die Gleichungen I ein und mittelt über die Zeit, dann fallen die Glieder mit $e^{ik\omega t}$ weg. Man erhält auf der linken Seite 0, auf der rechten Seite für jedes periodische α_{ik} und jedes x_i das erste konstante Glied seiner Fourierentwicklung, das zugleich sein zeitlicher Mittelwert ist. Damit ist die zu Anfang dieses Abschnittes aufgestellte Behauptung bewiesen, wenn man sich noch klar macht, daß die Teilchen und Zustände im allgemeinen reaktionskinetischen Gleichungssystem I nicht nur Elektronen und Terme im Halbleiter sein können, sondern daß auch die Vorgänge der Adsorption an der Oberfläche, Aktivierung durch ein Elektron, Reaktion an der Oberfläche und Desorption in dieser Form beschrieben werden können.

Schichtdickeneffekt?

Dadurch, daß nicht nur die Oberfläche der Zinksulfidkörner zur gemessenen Lumineszenz beiträgt, sondern auch noch die nächsten Atomschichten, die von der Anregungsstrahlung allerdings nur in abgeschwächter Form erreicht werden,

könnte die Form der Intensitätsabhängigkeit verfälscht werden. Wir werden den Einfluß dieses Effektes abschätzen. Es sei i die Intensität der Einstrahlung, $I'dx$ die Intensität der senkrecht aus einer dünnen, gleichmäßig angeregten Leuchtstoffschicht (Stärke dx) austretende Lumineszenzstrahlung, k der Absorptionskoeffizient des Leuchtstoffes für die Anregungsstrahlung, k' der Absorptionskoeffizient für die emittierte Strahlung. k' ist meist vernachlässigbar klein, es fügt sich aber gut in unsere Rechnung ein. Wir machen nun die oft - auch bei unseren Messungen - über weite Bereiche wenigstens angenähert zutreffende Voraussetzung:

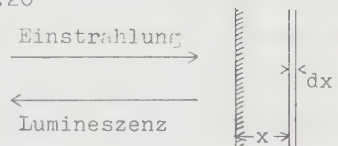
$\ln I'$ hängt linear von $\ln i$ ab, d.h. $I' \sim ai^m$ (a und n konstant).

Wir betrachten nun eine Schicht Fig.20

der Stärke dx in der Entfernung

x von der Oberfläche des

Leuchtstoffes: Fig.20.



Die Schicht erhält von der Einstrahlung

i_0 nur noch den Anteil $i_0 e^{-kx}$. Die Lumineszenz beträgt

daher $a(i_0 e^{-kx})^m dx$ und wird auf dem Rückweg zur Oberfläche

auf $a(i_0 e^{-kx})^m dx e^{-k'x}$ geschwächt. Wir integrieren über alle

Schichten, fassen zusammen und erhalten

$$I(i_0) = \int_0^{\infty} ai_0^m e^{-x(km+k')} dx = Ci_0^m$$
, also die ursprünglich angenommene Abhängigkeit.

Man sieht daraus, daß bei geringen Abweichungen von der

obigen Linearitätsforderung V für $\ln I'$ und $\ln i$ die gemessene

Intensitätsabhängigkeit der Lumineszenz mit der wahren

übereinstimmt.

Vergleich mit anderen Messungen

Unser Resultat einer starken Superlinearität der Lumineszenz steht keineswegs vereinzelt da, Schon 1939 (20) fand Riehl Abhängigkeiten der Form $I = i^m$ mit Exponenten m bis zu 2. Für diese Erscheinungen bürgerte sich der Name Riehl-Effekt ein.

Die Messungen von Nail, Urbach und Pearlman

Nail und Mitarbeiter erhielten bei ihren sehr sorgfältig durchgeführten Messungen (16) $\ln I$ -gegen- $\ln i$ -Kurven, deren Steigung über mehrere Größenordnungen der Anregung hinweg deutlich über 2 blieb. Die größte festgestellte Steigung war 3,38. Die von dieser Gruppe verwendeten Leuchtstoffe unterscheiden sich von den unseren nur durch die Ag-Dotierung. Tatsächlich könnte man unsere Kurven gut in die rechte obere Ecke ihres Diagramms einpassen, vgl. Fig.5 (S.15) und Fig.21 (S.47).

Figur 21

Ergebnisse anderer Autoren

Nail, Urbach, Pearlman (16)

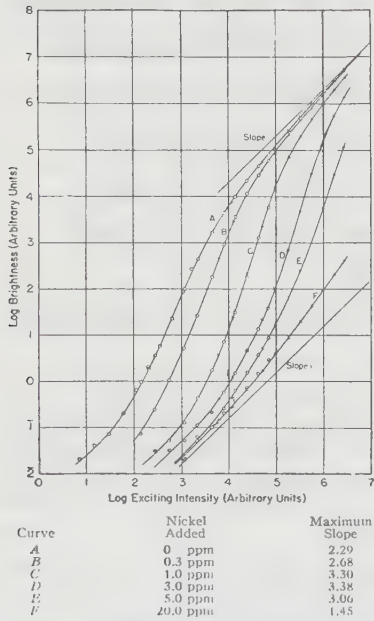


FIG. 4. Dependence of brightness of emission upon exciting intensity for zinc-cadmium sulfide, silver phosphors with different amounts of nickel.

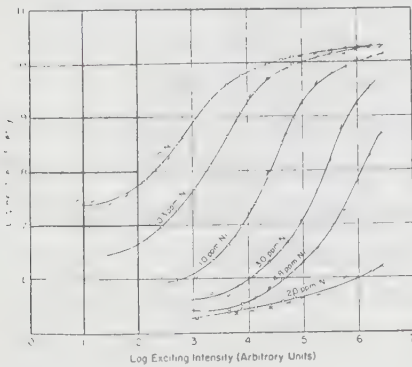
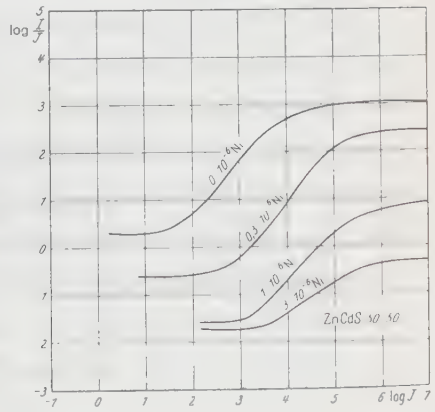
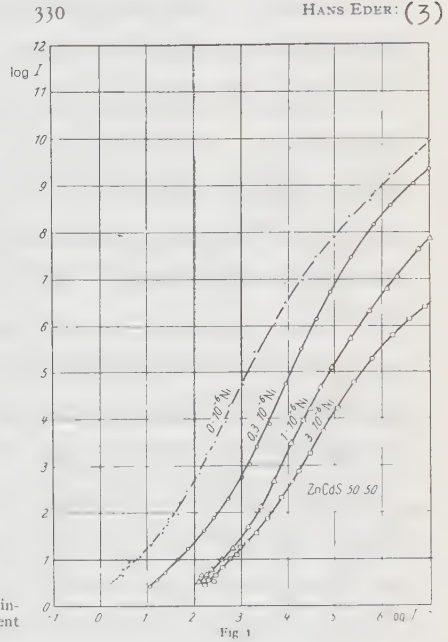


FIG. 6. Dependence of efficiency upon exciting intensity for zinc-cadmium sulfide silver phosphors.



Die Messungen von Eder (3,4), 1961

Eder arbeitete im Labor für Technische Physik der TH München.

Von demselben Institut bezogen wir unsere Leuchtstoffe.

Es konnte festgestellt werden, daß die von Eder verwendeten

Leuchtstoffe identisch waren mit den von uns verwendeten.

Sie sind hergestellt nach einer Vorschrift von Prof. Riehl.

Ich möchte an dieser Stelle Herrn Dr. H. Eder für eine

telefonische Auskunft danken, durch die sichergestellt

werden konnte, daß sich die Intensitätsbereiche seiner

und meiner Messungen überschneiden.

Seine Ergebnisse weichen von den unseren ab, vgl. Fig. 5 und 21.

Dies zeigt sich auch in der Bemerkung in (3) S. 30, in der

auf den unterlinearen Anstieg der Ausbeute mit der Anregung

bei den höher als 3ppm Ni-dotierten Stoffen hingewiesen wird,

während wir bei ZnCdS_2 (5ppm Ni) eine deutliche Superlinearität

auch der Ausbeute (I/i) feststellten.

Eine Erklärung für diese Abweichungen ergibt sich aus dem

von Eder verwendeten Meßverfahren. Um auch bei extrem

schwachen Anregungsintensitäten Einstrahlung und Lumineszenz

trennen zu können, arbeitete er mit einer Lochscheibe, die

beide Strahlungen mit 73,25 Hz modulierte und zwar derart,

daß Anregungs- und Meßzeit einander ausschlossen. Es

wurde also nicht die stationäre Lumineszenz, sondern ein

bestimmter Punkt der Abklingkurve gemessen. Für das

Abklingen gelten nun allgemein folgende Regelmäßigkeiten.

Die Abklingkurven nähern sich mit wachsendem t

monoton der t -Achse. Eine Näherungsformel für das Abklingen, die sich praktisch auf alle Fälle anpassen läßt, gab schon Bequerel

$$I = I_0 (a + bt)^{-\alpha} \quad \text{mit } a, b, \alpha > 0 \quad (i)$$

Abklingkurven eines Phosphors von verschiedenen Intensitäten gehen auseinander durch Translation parallel zur t -Achse hervor. Wie man sich leicht überzeugt, kann man die verschobene Kurve wieder durch eine Formel vom Typ (i) beschreiben, falls dies für die ursprüngliche Kurve der Fall war.

Um mit Hilfe dieser Resultate die Ederschen $\ln I$ -gegen- $\ln I$ -Kurven analysieren zu können, müssen wir uns noch über den Verlauf der $\ln I$ -gegen- t -Kurven informieren. Man erhält aus

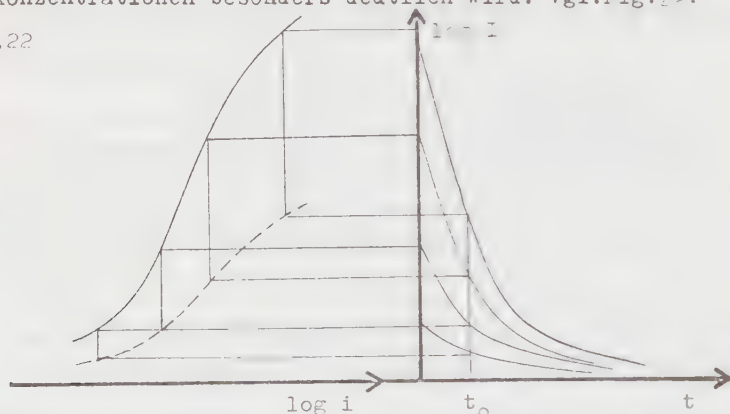
$$(i): \quad \frac{d \ln I}{dt} = - \frac{\alpha b}{a + bt} \quad (ii)$$

Aus (ii) lesen wir ab, daß die $\ln I$ -gegen- t -Kurven fallen, daß aber die Steilheit dieses Fallens mit wachsendem t abnimmt. Durch Translation parallel zur t -Achse auseinander hervorgegangene $\ln I$ -gegen- t -Kurven, die dem Abklingen von verschiedenen Anfangsintensitäten entsprechen, nähern sich deshalb mit wachsenden t aneinander an.

Daraus folgt, daß man mit der Ederschen Meßmethode: Messung zur Zeit t_0 nach Abschalten der Anregung, Lumineszenzwerte erhält, die umso stärker von den stationären Werten abweichen, je stärker die Anregung ist. Die $\ln I$ -gegen- $\ln I$ -Kurve wird also zu flach, vgl. Fig. 22. Dieser Effekt wird mit der Ni-Dotierung steigen, wenn die Steilheit des Abklingens mit der Ni-Vergiftung wächst, was eine sehr plausible Annahme ist. Auf diese Weise läßt es sich erklären, daß bei Eder im oberen Intensitätsbereich die Superlinearität mit der Ni-Dotierung abnimmt, während sie bei uns und Nail...

(16) wächst, daß seine Kurven in diesem Bereich keine Konvergenz zeigen, und daß ganz allgemein die Kurven im Vergleich mit den letztgenannten Messungen zu flach sind, was bei hohen Ni-Konzentrationen besonders deutlich wird. Vgl. Fig. 22.

Fig. 22



Die Einstrahlungsabhängigkeit der "Lumineszenz zum Zeitpunkt t_0 nach dem Abschalten der Anregung" (---) wird konstruiert aus einer Schar von Abklingkurven (durch Parallelverschiebung auseinander entstanden) und der Einstrahlungsabhängigkeit der stationären Lumineszenz $I(\infty)$. Man sieht, wie die geringere Steigung der gestrichelten Kurve gegenüber der ausgezogenen zustandekommt.

Bei unseren obigen Überlegungen wurde stillschweigend angenommen, daß das Anklingen des Luminophors nicht so langsam und nicht so stark intensitäts- und dotierungsabhängig ist, daß es die Auswirkungen des Abklingens verfälscht. Wie aus (2) und (17) hervorgeht, ist im oberen Intensitätsbereich diese Annahme durchaus berechtigt. Bei niedrigen Intensitäten muß man dagegen damit rechnen, daß der Luminophor noch relativ stark erregt ist, wenn

ein neuer Anregungsimpuls folgt, und daß die Erregung des Phosphors auch nur langsam wieder steigt (und zwar umso langsamer, je schwächer die Anregung ist). Man könnte sich nun vorstellen, daß bei extrem schwacher Anregung die Schwankung der Lumineszenz im Verlauf eines Zyklus von Anregung und Abklingen so gering wird, daß man die zu einem bestimmten Zeitpunkt des Abklingens gemessene Lumineszenz als repräsentativ für deren Mittelwert ansehen könnte. Nach dem im letzten Abschnitt S.43 angeführten Satz wäre das dann auch der Wert, den man bei stationärer Anregung mit dem Mittelwert der periodischen Anregung erhielte.

Ein gewisser Abschnitt der Ederschen Messungen ließe sich demnach unter Umständen im ursprünglich beabsichtigten Sinn interpretieren. Es wäre natürlich interessant zu wissen, wo dieser Abschnitt beginnt. Dies könnte man mit einer leicht modifizierten Ederschen Apparatur feststellen. Man müßte nur den Zeitpunkt der Lumineszenzmessung (die Phase) verändern können. Sobald die Werte phasenunabhängig werden, kann man annehmen, daß sie mit dem gesuchten Mittelwert zusammenfallen.

Theorien der Superlinearität

Im Anschluß an die Arbeit von Riehl (20) und insbesondere nach der Veröffentlichung von Nail, Urbach und Pearlman (16) begannen vielerorts intensive theoretische Bemühungen mit dem Ziel, diese seltsamen Ergebnisse einem zumindest qualitativen Verständnis zuzuführen.

Das Modell von Rose

Den einfachsten Zugang zu einem qualitativen Verständnis der Superlinearität bilden wohl die Überlegungen und Begriffsbildungen von Rose.(23). Es werden die Begriffe "Klasse von Störtermen" und "Demarkationslinie" eingeführt.

In einer Klasse werden die Terme zusammengefaßt, die sowohl für Löcher wie auch für Elektronen den gleichen Einfangquerschnitt haben (unabhängig von der energetischen Lage der Terme). Die Demarkationslinie für Elektronen in einer Klasse ist das energetische Niveau, bei dem die Wahrscheinlichkeit für den Übergang eines Elektrons ins Leitungsband genauso groß ist wie die Wahrscheinlichkeit für den Übergang ins Valenzband. Die Demarkationslinie für Löcher ist entsprechend erklärt.

Superlinearität erhält man bei diesem Modell, wenn man im verbotenen Band tiefliegende Aktivatorterme mit kleinem Einfangquerschnitt R für Elektronen und großem für Löcher annimmt. Beide Einfangquerschnitte der Klasse der Haftterme seien gleich, etwa R . Das Fermi-niveau liege ungefähr in der Mitte des verbotenen Bandes, vgl. Fig.23.

Fig.23



Mit steigender Anregung sinkt infolge der steigenden

Löcherkonzentration im Valenzband die Demarkationslinie der Aktivator-Klasse für Löcher - wegen des relativ geringen Einfangquerschnittes für Elektronen. D.h. es stehen immer mehr freie Aktivatorzentren für strahlende Übergänge zur Verfügung; es findet eine Sensibilisierung des Leuchtstoffes statt. Die aus den Aktivator-terminen vertriebenen Elektronen sammeln sich in den Haftterminen an.

Das Schön-Klasenssche Modell

Das von Schön (24-26), Klasens (10,11) und anderen (32) eingehend quantitativ untersuchte Modell enthält ein Aktivator- und ein Trap-Niveau, Fig.20. Trotz der Einfachheit dieses Modells läßt sich keine geschlossene Lösung angeben. Durch Aufspaltung in Fälle, Unterfälle usw. nach den Größenverhältnissen der eingehenden Parameter (Wirkungsquerschnitte, energetische Abstände) kann man Näherungslösungen finden. Die Fälle, in denen die Lumineszenz am stärksten mit der Einstrahlung steigt, liefern eine Abhängigkeit $I \sim i^2$ über etwa eine Größenordnung der Einstrahlungsintensität. Über noch kürzere Bereiche kann man auch einen steileren Anstieg erreichen. Das alles reicht aber nicht aus zur Interpretation unserer Ergebnisse, vgl. Fig.5 und der in (16) festgestellten starken Abhängigkeit $I \sim i^m$ mit $m > 3$ über mehrere Größenordnungen der Einstrahlung.

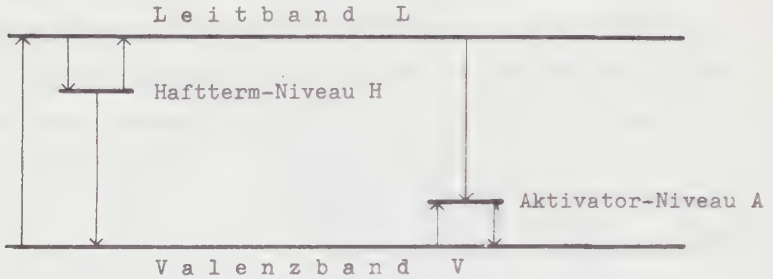
Das Modell von Vogel

Vogel (33,34) nimmt eine kontinuierierte Verteilung der Störterme über die Energie an, vgl. Fig.25. Für eine exponentiell fallende Hafttermdichte $X(E) = X_0 e^{-\frac{E-E_0}{B}}$ und ein diskretes Aktivatorniveau erhält man
$$I \sim (BX_0)^{\frac{B}{B+K_1}} \cdot \frac{1}{K_1} \cdot e^{-\frac{E-E_0}{2KT}}$$

Die Dotierungsabhängigkeit wird durch X_0 im ersten Glied gegeben.

Fig.24

Das Modell von Schön und Klasens



Die in diesem Modell in Betracht gezogenen Elektronenübergänge sind durch Pfeile angedeutet:

$V \rightarrow L$ Anregung im Grundgitter

$L \rightarrow A$ Lumineszenz erzeugender Übergang

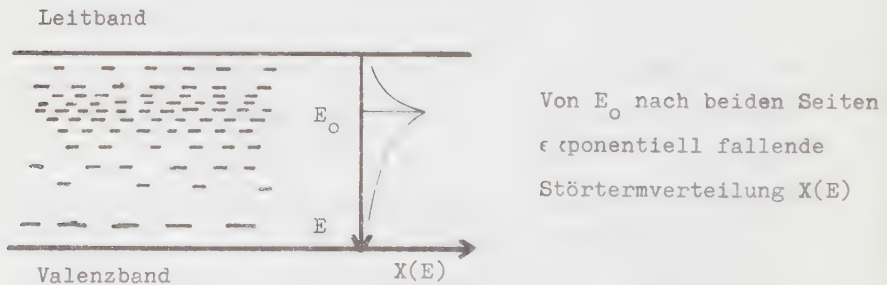
$H \rightleftharpoons L$ thermische Wechselwirkung von Hafttermen und Leitband

$A \rightleftharpoons V$ thermische Wechselwirkung von Aktivatoren u. Valenzband

$H \rightarrow V$ strahlungsloser Übergang

Fig.25

Das Modell von Vogel



Eigener Vorschlag

Schließlich sei ein neuer Vorschlag zum Superlinearitätsproblem gemacht, der an eine Bemerkung in (16) anknüpft

"the poison atoms may not get rid of electrons as quickly as they catch them" und an eine theoretische Entwicklung von Adiwitsch. (1). Hier wird in § 42 eine quantenmechanische Behandlung der strahlungslosen Übergänge durchgeführt. Demnach erfolgt die Energieabgabe nicht auf einmal in einem Vielquantenprozeß - wie er etwa von Möglich und Rompe (13-15) angenommen wurde - sondern unter sukzessiver Aussendung von Phononen im Zuge der Wechselwirkung mit den Wärmeschwingungen des umgebenden Gitters. Dieser Prozeß benötigt eine gewisse Mindestzeit, die sicher wesentlich größer ist, als die Zeit zwischen Einfang eines Elektrons durch ein Strahlungszentrum und Emission. (Falls man nicht überhaupt eine direkte Rekombination der Elektronen mit dem Aktivator annimmt). Es wird daher lange vor einer Sättigung der Aktivatoren mit Elektronen eine Sättigung (Verstopfung) der Störstellen eintreten. Mit dieser Vorstellung erhält man bei niedrigen Intensitäten eine Aufteilung des Stromes der rekombinierenden Elektronen auf strahlende und nichtstrahlende Prozesse, die dem Verhältnis der mit den Einfangsquerschnitten multiplizierten Aktivator- und (strahlungslosen) Rekombinationszentrenkonzentration entspricht. Die Ausbeute ist dann konstant und umgekehrt proportional der Konzentration der Zentren für strahlungslose Rekombination. Bei mittleren Intensitäten erhält man Superlinearität, wegen der beginnenden Sättigung der strahlungslosen Zentren,

bei hohen Intensitäten einen konstant bleibenden Beitrag an strahlungslosen Übergängen, der bei steigender Anregung relativ zur Emission immer unbedeutender wird, bis sich schließlich die Quantenausbeute dem Wert 1 nähert.

Als Konsequenz der hohen Zahl der angenommenen Wechselwirkungsakte des Elektrons mit den Gitterschwingungen ist in diesem Modell eine sehr starke Temperaturabhängigkeit der Lumineszenz zu erwarten.

Eine experimentelle Entscheidung über das Vorliegen des vorgeschlagenen Mechanismus auf anderen Wege dürfte praktisch unmöglich sein, falls die postulierten sukzessiven Übergänge wirklich strahlungslos erfolgen, und nicht wenigstens Infrarotemission zur Folge haben, die man dann in ihrer Intensitätsabhängigkeit oder ihrem Wechsellichtverhalten (vgl. H. Vogel, (33)) untersuchen könnte.

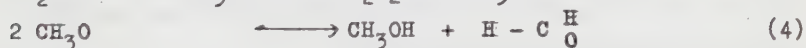
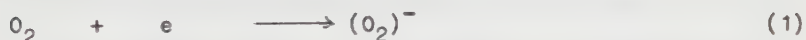
Ganz allgemein ist aber zu erwarten, daß Prozesse, die jeweils in einzelnen Modellen in Reinkultur vorkommen, in Wirklichkeit gemischt auftreten, sodaß eine Entscheidung über den Mechanismus - insbesondere der strahlungslosen Übergänge - erschwert wird. So ist es wahrscheinlich, daß neben den erwähnten Sättigungserscheinungen auch noch der Einfluß der verschiedenen Größe der Einfangquerschnitte wie auch der kontinuierlichen Verteilung der Terme bemerkbar werden.

Kinetische Messungen

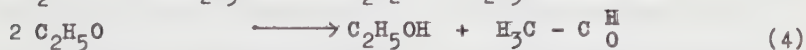
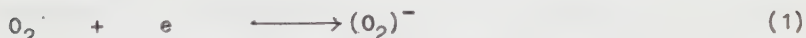
Reaktionsmechanismus

Pascher (18) untersuchte die Produkte der photokatalytischen Methanol- und Äthanoloxydation an ZnS-Phosphoren. Er fand H_2O_2 , Aldehyd, saure Reaktionen sowie eine Trübung der Flüssigkeit, die als kolloider Schwefel interpretiert wurde. Unsere Befunde stimmen mit denen von Pascher überein, nur konnten wir bei normaler Reaktionsdauer keine Trübung feststellen. Da eine Prüfung auf Sulfat auch negativ verlief, schliessen wir, daß unser Katalysator nicht oxydiert wurde. Für die Umsetzung am Katalysator in Aldehyd schlägt Pascher folgende Radikal-Mechanismen vor:

Methanol



Äthanol



Das jeweils durch H^+ -Abspaltung entstehende Medium-Anion gibt dem Katalysator das Elektron zurück.

Eine Darstellung wie die obige bedeutet natürlich eine grobe Schematisierung. Wahrscheinlich treten die aufgeschriebenen Radikale - falls überhaupt - dann nur als äußerst kurzlebige Zwischengustände auf.

Suspekt in dieser Hinsicht erscheint der letzte (4) und auch der vorbereitende vorletzte Schritt (3).

Der zweite (2) und erste (1) Schritt lassen sich kaum hinwegdisputieren. Das Auftreten von H_2O_2 ist experimentell gesichert. Man muß es wohl aus O_2 entstehen lassen, aus adsorbiertem O_2 , denn ohne Katalysator keine Reaktion, und wie anders als durch Anlagerung von Wasserstoff. Adsorbierter O_2 wird infolge seiner starken Elektronenaffinität negative Ladung anziehen und mit deren Hilfe wiederum vorbeischwimmenden Alkoholkolekülen ein H^+ entreißen.

Die Ladungsverschiebung zum adsorbierten O_2 hin wird umso leichter erfolgen, je mehr Elektronen beweglich d.h. im Leitungsband sind.

Dabei ist es auch möglich, daß das entstehende HO_2 zunächst an den Katalysator gebunden bleibt, etwa Cd-O-O-H , bis eine weitere Wasserstoffanlagerung erfolgt.

Die festgestellte Kinetik und das Bändermodell

Dotierungsabhängigkeit

Um zu verstehen, daß bei konstanter Einstrahlung die Reaktionsgeschwindigkeit ebenso wie die Lumineszenz mit steigender Dotierung abnimmt, muß man nur annehmen, daß Elektronen im Leitband die Katalyse begünstigen und daß Nickel Zentren für strahlungslose Rekombination bildet, woraus folgt, daß unter sonst gleichen Umständen von zwei ZnCdS_2 -Leuchtstoffen der Ni-reichere eine geringere Konzentration von Elektronen im Leitband hat. Diese Annahmen sind einfach und einleuchtend.

Intensitätsabhängigkeit

Für die Abhängigkeit der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit v von der Intensität der Einstrahlung i ergab sich unabhängig von der Ni-Dotierung $v \sim i^{1,2}$. Um dies mit den Daten des Bändermodells vergleichen zu können, nehmen wir an, daß in erster Näherung die Wahrscheinlichkeit für eine Elektronenverschiebung, die den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt begünstigt, proportional der Zahl der beweglichen Elektronen, d. h. proportional n (= Elektronenkonzentration im Leitband) ist. Wir erhalten so aus $v \sim i^{1,2}$ $n \sim i^{1,2}$.

Überlegen wir uns nun, ob diese Abhängigkeit verträglich ist mit einer Intensitätsabhängigkeit der Lumineszenz von der Form $I \sim i^m$, wo m mit der Ni-Dotierung von 1,2 (Oppm Ni) bis 2,6 (5ppm Ni) steigt. Wir wollen an dieser Stelle nicht diskutieren, welcher der vorgeschlagenen Mechanismen (vgl.S.52ff) an der mit der Einstrahlung sich ändernden Verteilung der Elektronenübergänge vom Leitungsband auf strahlende und

strahlungslos verantwortlich ist. Diese Frage können wir nicht entscheiden.

Relativ unabhängig davon scheint es klar zu sein, daß die Einstrahlungsabhängigkeit der Leitfähigkeit, $\propto n(1)$ wesentlich von der Existenz flacher Haftstellen bestimmt wird. Haftstellen, die in thermischer Wechselwirkung mit dem Leitband stehen, von denen die Elektronen nur mit sehr geringer Wahrscheinlichkeit in tiefere Terme und das Valenzband übergehen können, werden, wie auf S. 52 (Modell von Rose) geschildert, mit steigender Einstrahlung zunehmend mit Elektronen gefüllt. Die aus diesen Termen thermisch emittierten Elektronen werden zusätzlich zu den direkt aus dem Valenzband angeregten Elektronen zur Leitfähigkeit beitragen, woraus ein superlinearer Anstieg der Leitfähigkeit resultiert.

Gibt es derartige flache Haftstellen nicht oder nur in geringer Anzahl, so besteht kein Grund für eine starke Superlinearität der Leitfähigkeit. Dies scheint bei unseren Luminesphoren der Fall zu sein. Der Einbau von Ni, dessen Terme nach Hoogenstraten (35) mehr als 0,58 eV unter dem Leitband liegen, wird dann an diesem Sachverhalt nichts ändern. Gleichgültig, welcher Mechanismus der Superlinearität der Lumineszenz zugrunde liegt, ist also eine Ni-Dotierungs-unabhängige, schwache Superlinearität der Leitfähigkeit (d.h. Steigung der $\ln n$ -gegen- $\ln i$ -Kurve von etwas mehr als 1) und chemischen Reaktionsgeschwindigkeit ohne Schwierigkeiten im Rahmen des Bändermodells verstehen.

x) ZnCdS_2 ist ein n Leiter. Seine Leitfähigkeit ist daher der Elektronenkonzentration im Leitband n proportional.

Die Messungen von Epping (6,7)

Epping verfolgte an seinen Kunstharz-Leuchtstoff-Schichten (vgl. S.8) das Abklingen der elektrischen Aufladung mit der Zeit im Dunkeln und bei Lichteinstrahlung. Aus seinen Messungen in einem Intensitätsbereich, der sich mit unseren Messungen überschneidet, schloß er, daß bei ZnCdS_2 die Leitfähigkeit bei allen Dotierungen proportional $i^{1/2}$ sei. Dies widerspricht unseren Ergebnissen, nach denen $n \sim i^{1,2}$.

Wir wollen drei mögliche Erklärungen dieser Diskrepanz ausführlich diskutieren.

1. Im Gegensatz zu unseren Versuchen, bei denen Grundgitteranregung, 366m μ angewandt wurde, arbeitete Epping mit Störtermianregung, 437m μ , um eine gleichmäßige Durchstrahlung der Leuchtschichten zu erhalten. Bei Störtermianregung kann nun Sättigung eintreten, wenn die Nachlieferung von Elektronen vom Valenzband in die Störterme mit der Anregung von Elektronen aus ihnen nicht mehr mitkommt. Dies hätte eine unterlineare Einstrahlungsabhängigkeit der Leitfähigkeit zur Folge.

Die Messung der Intensitätsabhängigkeit der Lumineszenz bei 437m μ ergab aber die gleiche Superlinearität wie bei Grundgitteranregung. (Vgl. S.17 und 15), woraus wir schließen, daß die von Epping und von uns angewandte Anregung noch unter der Sättigungsgrenze liegt und die Intensitätsabhängigkeit von n beim Übergang von 437m μ auf 366m μ nicht wesentlich verändert wird, d.h. $n(i)_{437} \sim n(i)_{366}$.

2. Epping sieht sein k'' als Maß für die Leitfähigkeit an. k'' ist definiert als $-\frac{d \ln U(t)}{dt} \Big|_{t=0}$, wobei $U(t)$ den Potentialabfall mit der Zeit beschreibt, und $t=0$ der Zeitpunkt des Einstrahlungsbeginns ist. Mit einer Filmkamera und einem Faden-

elektrometer registrierte Epping das Potential alle $1/32$ -Sekunden
sodaß k'' praktisch $= \frac{\ln U(0) - \ln U(1/32)}{0 - 1/32}$ wird.

Man kann sich nun fragen, ob dieser Differenzenquotient
wirklich schon die Steigung des Anfangsabfalls repräsentiert,
der noch nicht durch das Auftreten von Raumladungen verfälscht
ist. Wenn man sich an Hand von (7) Fig. 11 klarmacht, wieviel
weniger stark $k' = - \frac{\ln U(0) - \ln U(1)}{0 - 1}$ von Einstrahlung und
Anfangspotential abhängt als k'' , wird man auch bezweifeln,
ob k'' schon den echten, nur von der Leitfähigkeit beein-
flußten Anfangsabfall darstellt.

Dies ist unser Haupteinwand gegen Eppings Interpretation
seiner Messungen. Er würde, falls er berechtigt ist, die
Abweichung von unseren Ergebnissen erklären.

3. Schließlich müssen wir eingestehen, daß unsere eigene
Annahme, daß Reaktionsgeschwindigkeit und n proportional sind
zunächst nur eine, wenn auch plausible, Hypothese ist. Es
scheint aber doch unwahrscheinlich, daß eine stark unter-
lineare Intensitätsabhängigkeit der Leitfähigkeit mit einer
überlinearen Intensitätsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindig-
keit über mehrere Größenordnungen Hand in Hand gehen könnte.

Zusammenfassung

Untersucht wurde die Abhängigkeit der Lumineszenzintensität von $\text{ZnCdS}_2(\text{Ni})$ und der Geschwindigkeit der photokatalytischen Alkoholoxydation (CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) an dieser Stoffklasse von der Ni-Dotierung (0-20 part per million) und der Intensität der Anregung mit 366m μ .

Es wurde ein weitgehend paralleles Verhalten von Lumineszenz und Reaktionsgeschwindigkeit festgestellt: Beide steigen superlinear mit der Einstrahlung und fallen mit steigender Ni-Dotierung.

Es liegt daher nahe anzunehmen, daß eine Elektronenverschiebung vom Katalysator zum adsorbierten Reaktionspartner O_2 den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt begünstigt.

Die von uns gefundene Einstrahlungsabhängigkeit der Lumineszenz wurde mit anderen Messungen an den gleichen (3,4) und ähnlichen (16) Leuchtstoffen verglichen. Mit den Resultaten von Nail, Urbach und Pearlman (16) wurde Übereinstimmung festgestellt. Die Diskrepanz zwischen unseren und den Ederschen Resultaten (3,4) konnte erklärt werden.

Es wurde vorgeschlagen, zur Erklärung der Superlinearität die Theorie von Adiwitsch (1) heranzuziehen, in welcher die strahlungslosen Übergänge als sukzessive Aussendung von Phononen gedeutet werden.

Unabhängig von speziellen Annahmen über den Mechanismus der Superlinearität der Lumineszenz gelang es, das Verhalten der Reaktionsgeschwindigkeit im Rahmen des Bändermodells verständlich zu machen.

L i t e r a t u r

- (1) E.I. Adirowitsch einige Fragen zur Lumineszenz der Kristalle, übersetzt v. H.Vogel, Berlin 1953
- (2) H. Ball Diss., T.H. München, 1961
- (3) H. Eder Diss., T.H. München, 1961
- (4) ----- Z.f.Physik 166, 328-40 und 386-92, 1962
- (5) H.J.Engell, K.Hauffe Z.Elektrochemie 57, 762, 1953
- (6) R. Epping Diplomarbeit, Univ. München, 1962
- (7) R. Epping, L. Pauckner, G.-M. Schwab Über die Photoleitung in Kunstharz gebetteter Kristalle, Deutsche Ges. f. Forschung im graphischen Gewerbe, Institutsmitteilung I/1, 1962
- (8) K. Hauffe, R. Glang Z. physik. Chem. 201, 223, 1952
H.J. Engell
- (9) W. Hoering Diplomarbeit, Univ. München, 1962
- (10) H.A. Klasens J. Phys. Chem. Solids 7, 175, 1958
- (11) ----- " " " 9, 185, 1959
- (12) St. Krawczynski Diss., Univ. München, 1956
- (13) F. Möglich, R. Rompe Z.f.Physik, 115, 707, 1940
- (14) ----- Z. " 117, 119, 1940
- (15) ----- Physik. Z. 41, 236, 1940
- (16) R. Nail, F. Urbach, J.Opt. Soc. Am. 39, 690, 1949
D. Pearlman
- (17) P. Neumann Diplomarbeit, T.H. München, 1962
- (18) F. Pascher " , Univ. München, 1956
- (19) L. Pauckner " , " " 1962
- (20) N. Riehl Z. techn. Phys. 20, 152, 1939
- (21) ----- Physik und technische Anwendung der Leuchtstoffe, Berlin 1941
- (22) S. Roberts, F.E. Williams J. Opt. Soc. Am. 40, 516, 1950
- (23) A. Rose Phys. Rev. 97, 322, 1955
- (24) M. Schön Techn.-Wiss. Abh. Osram-Ges.6,49,1950
- (25) ----- " " " " " 7,185,1958
- (26) ----- Halbleiterprobleme IV, H.Schottky Hsg, 282, 1958
- (27) W. Schottky Halbleiterprobleme IV,356, 1958
- (28) G.-M. Schwab Handbuch der Katalyse Bd.V Vorabdruck,Wien 1957

- (29) G.-M. Schwab, J. Block Z. Elektrochem. 58, 756, 1954
- (30) G.-M. Schwab Halbleiterprobleme 7 =
Festkörperprobleme 1, 188-201, 1962
- (31) F. Steinbach Diplomarbeit und Diss.
Univ. München 1963
- (32) J. Voigt physica atatus solidi 1, 257, 1961
- (33) H. Vogel Diss., TH München, 1961
- (34) ----- persönliche Mitteilung,
Arbeit in Vorbereitung
- (35) W. Hoogenstraaten Philips Res. Rep. 13, 515, 1958

L e b e n s l a u f

- 22.V.1933 Ich, Walter Hoering, wurde am
in Tetschen/Elbe geboren, als Sohn des Bankbeamten
Alwin Hoering und der Fachlehrerin Helene Hoering,
geb. Rudisch.
- 1939-43 besuchte ich die Volksschule in Tetschen.
- 1943-52 Besuch der höheren Schule:
zunächst bis Kriegsende Oberschule Tetschen, dann -
nach der Vertreibung - in Bayern Oberrealschulen
in Weißenburg, Memmingen, Landshut und München.
Hier legte ich
- 1952 an der Ludwigs-Oberrealschule die Reifeprüfung ab.
An der Universität München studierte ich Physik
und später auch Philosophie.
- Das Studium der Physik begann ich im Wintersemester
- 1952/53 und erwarb
- 1955 im Herbst das Vordiplom
Schon seit Schulzeiten an mathematisch-logischen
Fragestellungen interessiert, schrieb ich mich vom
Wintersemester
- 1956/57 an offiziell, mit Genehmigung des naturwissenschaft-
lichen und des philosophischen Dekanates, auch in der
philosophischen Fakultät ein.
- 1957 im Herbst erhielt ich von Prof. Dr.G.-M. Schwab
Thema und Arbeitsplatz am Physikalisch-Chemischen
Institut.
- 1959-61 verwaltete ich eine Assistentenstelle am Philosophischen
Seminar II der Universität.
- 1961, Juli Promotion in Philosophie (= Hauptfach, Nebenfächer:
mathematische Logik und Grundlagenforschung,
Psychologie) mit der Arbeit "Unentscheidbare Sätze
der Mathematik und ein Versuch ihrer philosophischen
Deutung".

Für das akademische Jahr

1961/62

erhielt ich ein British Council Stipendium zum Studium der Philosophie der Mathematik und der Naturwissenschaften in Oxford.

Hier gelang es mir schließlich auch

1962

im Frühjahr, am Physical Chemistry Laboratory den experimentellen Teil meiner physikalischen Arbeiten zum Abschluß zu bringen.

Seit Dezember

1962

bin ich Assistent am Philosophischen Seminar II der Universität.

1963

im Sommersemester wurde ich Diplomphysiker.

